

TRABAJO FIN DE GRADO

CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES REOLÓGICAS DE FLUIDOS PARA APLICACIONES EN LIFT MEDIANTE TÉCNICAS DE VISIÓN ARTIFICIAL

**TRABAJO FIN DE GRADO PARA
LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
GRUADO EN INGENIERÍA EN
TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES**

JUNIO 2017

Magda Sbant

DIRECTORES DEL TRABAJO FIN DE GRADO:

Miguel Morales Furió

David Muñoz Martín

Dedicatoria y agradecimientos

Si la naturaleza no fuera hermosa, no valdría la pena estudiarla. Y entonces, la vida no sería digna de vivir. (Henri Poincaré)

Dedico este trabajo a mis padres y mi hermano, por haber estado siempre a mi lado, apoyándome en los buenos y los malos momentos, y sin los cuales no hubiera llegado hasta aquí.

Primero, agradezco a mis tutores David y Miguel, por haberme dado la oportunidad de trabajar con ellos en el Centro Láser de la UPM, donde he aprendido mucho a lo largo de la realización de este trabajo.

Agradezco a mis amigas de toda la vida Ana y Belén, y a Teresa y Paula, que parece también que las conociera desde siempre. Gracias, porque siempre habéis sabido sacarme una sonrisa incluso en los momentos más difíciles.

Y por último, agradezco a todos los amigos que he ido haciendo en esta escuela a lo largo de estos años, que después de tantas horas juntos en la biblioteca o en la cafetería, habéis pasado a ser más que simples compañeros. Gracias por haberme ayudado y aguantado todos estos años, y por haber hecho de esta escuela un lugar más acogedor.

Resumen

En este trabajo se ha hecho, en primer lugar, un estudio de las propiedades reológicas de algunos fluidos para después caracterizar un proceso de impresión mediante láser. Parte de este estudio ha sido medir la tensión superficial de algunos fluidos.

Existe una gran variedad de métodos para medir la tensión superficial de un fluido, pero la más simple (en términos de instrumentación), más robusta y más versátil es una técnica llamada *pendant drop tensiometry* o gota que cuelga de una aguja. Este método es el que se ha usado en este trabajo.

La técnica de la gota que cuelga de una aguja consiste en medir la tensión superficial de un fluido mediante el estudio de la forma que tiene una gota al ser deformada por la gravedad, mientras cuelga de una aguja de extremo plano. En este trabajo, se ha empleado un programa específico [4] que hace el cálculo de la tensión superficial a partir de fotografías de las gotas, mediante algoritmos (ver figura 1) que detectan el perfil de la gota y resuelven, para ese perfil, la ecuación de Young-Laplace por iteración (3.11):

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \equiv \Delta P_0 - \Delta \rho g z$$

donde γ es la tensión superficial, R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura, ΔP es la variación de presiones y ρ es la densidad.

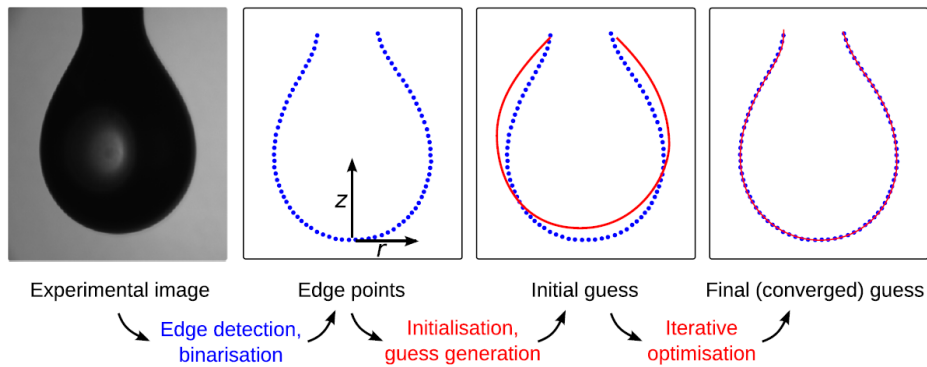


Figura 1: Esquema del proceso de la medición de la tensión superficial [4]

Primero, se han realizado medidas con líquidos conocidos (agua, etanol y dos disoluciones de agua con 15 % y 33 % (en volumen) de glicerol) para calibrar el sistema y, después, se ha aplicado para dos soluciones de agua con alginato de sodio al 1 % y 2 % en masa.

La tensión superficial tiene una gran importancia en los sistemas de impresión mediante transferencia de material usando láseres.

Cada vez se requieren más técnicas de fabricación capaces de producir o controlar sistemas de dimensiones muy pequeñas y que sean aplicables a una amplia gama de materiales, de ahí surge la importancia del sistema de impresión mediante transferencia de material inducido por láser o *Laser Induced Forward Transfer*, en adelante LIFT. A diferencia de la técnicas que usan inyector de tinta, el LIFT no necesita boquillas, eliminando así el problema de incompatibilidad por altas viscosidades, pudiendo usarse incluso para materiales sólidos.

Existe una variante del LIFT que usa una lámina de polímero como capa intermedia entre el láser y el material a transferir, llamado *Blister-Actuated LIFT* o BA-LIFT (figura 2), evitando así, posibles problemas de degradación del material a transferir por la alta energía del láser. Gracias a esta capa protectora, este modo de transferencia es muy útil para aplicaciones bio en las que el líquido a transferir sostiene células vivas, muy sensibles a radiaciones.

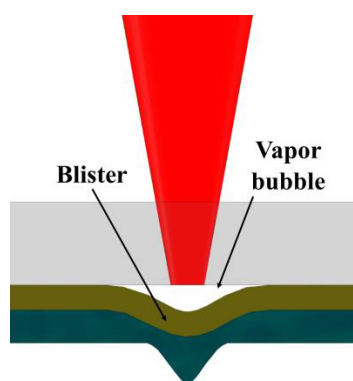


Figura 2: *Esqema del proceso BA-LIFT* [22]

El presente trabajo estudia el funcionamiento de este sistema BA-LIFT mediante experimentos aplicados a dos soluciones de glicerol, de 15 % y 33 % en volumen.

Para visualizar los procesos de transferencia se emplea una técnica que usa una luz estroboscópica para tomar imágenes, evitando así emplear cámaras de alta velocidad que son más costosas.

Para realizar las fotografías, es necesario sincronizar el pulso del láser, la lámpara y la cámara para tomar la imagen en el momento deseado. Como las señales tienen, inevitablemente, unos retardos, ha sido necesario hacer un estudio de la diferencia entre los tiempos programados y los tiempos obtenidos en las imágenes.

También se ha requerido una calibración previa de la energía del láser mediante un medidor de potencia.

Después de obtener una gran muestra de fotografías se han ordenado, analizado y comparado con simulaciones de otros trabajo [28] [5]. Se ha visto cómo funciona el proceso de formación del jet para la dos soluciones de glicerol para diferentes energías del láser. Se ha comprobado que el sistema es muy sensible a la capa de fluido depositada en la muestra, a las propiedades reológicas de los fluidos y a la energía del láser aplicada.

En la figura 3 se ve el proceso de formación del jet y cómo se desprenden gotas para el glicerol 15 % con $15,2\mu J$, desarrollo muy parecido al visto en las simulaciones de otros fluidos (figura 4).

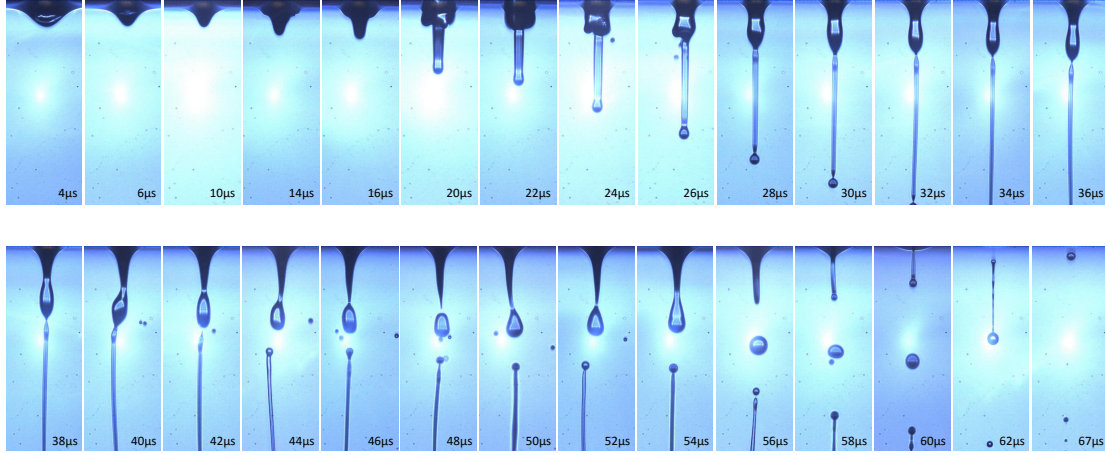


Figura 3: *Secuencia obtenida experimentalmente para el glicerol 15 % ($\rho = 1037,9kg/m^3$, $\mu = 1,76mPa \cdot s$ y $\gamma = 71,95mN/m$) con $15,2\mu J$*

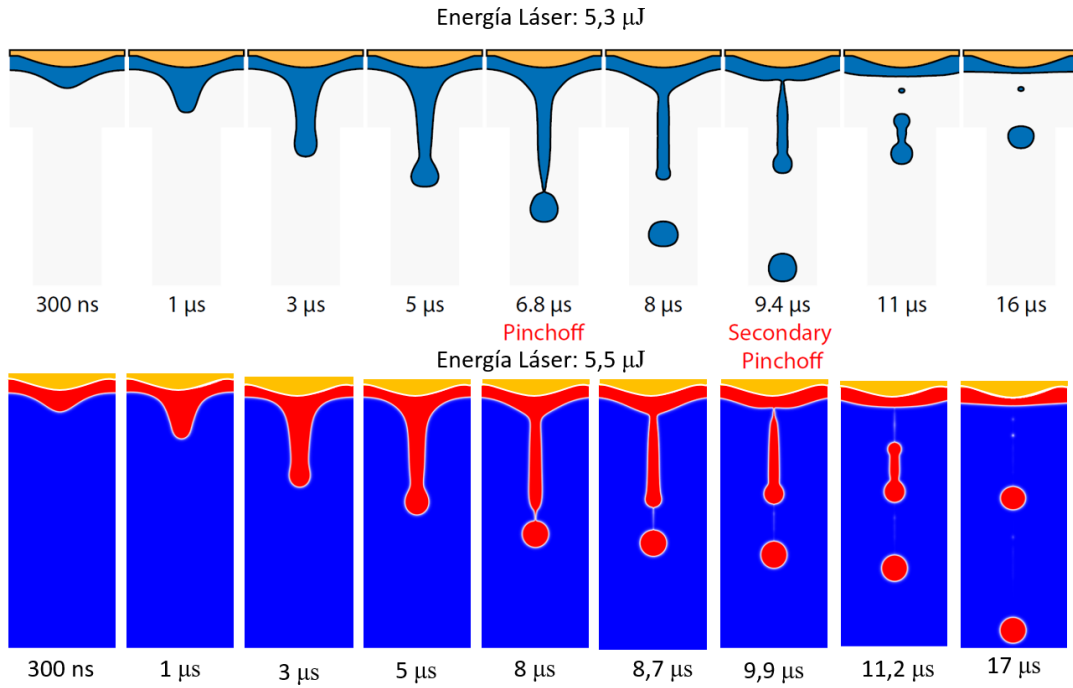


Figura 4: *Secuencias obtenidas en simulaciones para un fluido con $\rho = 1030kg/m^3$, $\mu = 1,7mPa \cdot s$ y $\gamma = 40,79mN/m$, con $5,3 \mu J$ [5] y $5,5 \mu J$ [28]*

También se ha hecho un intento de construcción de un mapa de imprimibilidad (figura 5) para poder ver si las disoluciones estudiadas son aptas para procesos de impresión láser. Este mapa sugiere que, para que una disolución de glicerol sea apta para procesos de impresión, es decir, encontrarse en la zona de imprimibilidad, debería usarse un porcentaje de glicerol mayor que 33 % en volumen. Además, debería aplicarse una menor energía, para garantizar que la deposición en el sustrato se haga sin salpicaduras.

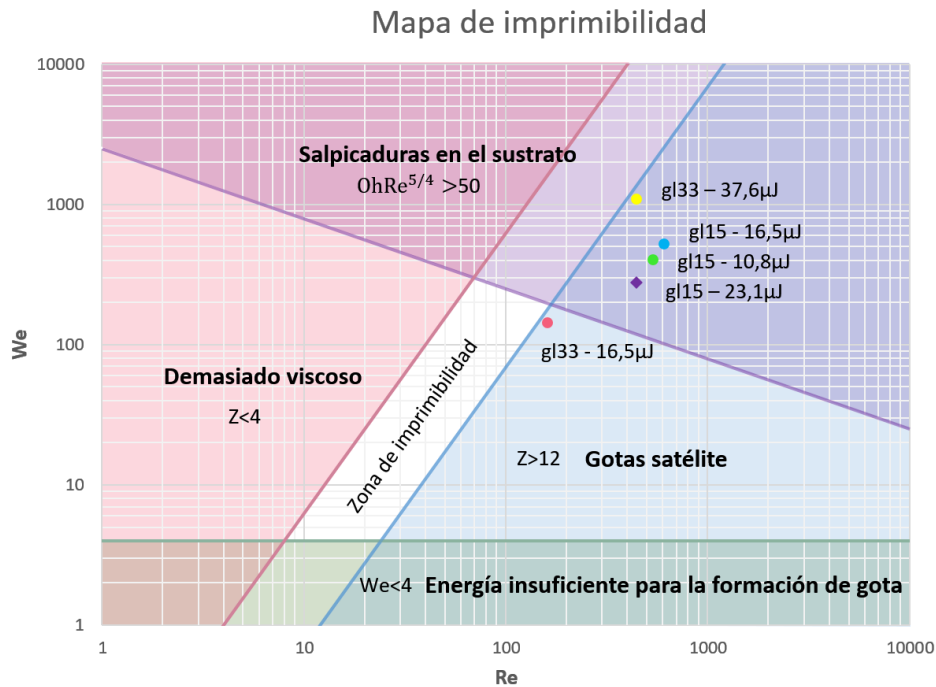


Figura 5: Mapa de imprimibilidad para glicerol 15 % y 33 %

Palabras clave: jet, láser, tensión superficial, transferencia inducida por láser

Códigos UNESCO: 220210, 220910, 220917, 220922, 220990

Índice general

Resumen	3
1. Introducción	9
1.1. Motivación del trabajo	9
1.2. Objetivos	10
2. Fundamento teórico: propiedades reológicas de los fluidos	11
2.1. Introducción	11
2.2. Viscosidad	11
2.3. Fluidos newtonianos y no newtonianos	12
2.4. Tensión superficial	13
2.5. Números adimensionales	15
2.5.1. Número de Reynolds	15
2.5.2. Número de Weber	15
2.5.3. Número de Ohnesorge	16
2.5.4. Número de Bond	16
2.5.5. Número de Worthington	16
3. Fundamento teórico: medición de la tensión superficial	19
3.1. Introducción	19
3.2. Métodos para medir la tensión superficial	19
3.3. Cálculo de la tensión superficial mediante la técnica de la gota que cuelga de una aguja	23
3.3.1. Resumen del método computacional	25
3.3.2. Explicación de los algoritmos usados por el programa	26

3.3.3.	Criterio de Fletcher para establecer λ	27
3.3.4.	Vector residual y matriz jacobiana	28
3.3.5.	Cálculo de la longitud de arco	31
4.	Estado del arte: proceso LIFT	33
4.1.	Introducción	33
4.2.	Configuración y características del proceso LIFT	33
4.2.1.	Configuración del proceso LIFT	33
4.2.2.	Técnicas de caracterización de procesos LIFT	35
4.3.	Procesos físicos del LIFT	35
4.3.1.	LIFT sólido	36
4.3.2.	LIFT con transferencia líquida	36
4.4.	Variantes del LIFT	38
4.4.1.	LIFT accionado con blíster (BA-LIFT)	38
4.5.	Aplicaciones	38
4.5.1.	LIFT para electrónica	39
4.5.2.	LIFT para microfabricación	39
4.5.3.	LIFT para aplicaciones bio	40
5.	Sistema para la medición de la tensión superficial mediante la técnica de la gota que cuelga de una aguja	43
5.1.	Introducción	43
5.2.	Elementos del sistema	43
5.3.	Software	44
6.	Sistema de visión y experimentos con el proceso BA-LIFT	49
6.1.	Introducción	49
6.2.	Elementos del sistema	49
6.3.	Configuración del sistema láser	51
6.4.	Sincronización del sistema	53
6.5.	Procedimiento para la toma de imágenes del poceso BA-LIFT	55
7.	Resultados y discusión: medición de la tensión superficial	57

7.1. Introducción	57
7.2. Agua	57
7.3. Etanol	58
7.4. Glicerol 0,15 %	58
7.5. Glicerol 0,33 %	58
7.6. Alginato 1 %	59
7.7. Alginato 2 %	60
7.8. Conclusiones	61
8. Resultados y discusión: sistema de visión y parametrización del proceso BA-LIFT	63
8.1. Introducción	63
8.2. Proceso BA-LIFT	63
8.2.1. Influencia del espesor de la capa de fluido	65
8.2.2. Influencia de la energía del láser	67
8.2.3. Concentración de glicerol	68
8.3. Comparación con las simulaciones	68
8.4. Mapa de imprimibilidad	69
8.4.1. Resultados obtenidos con $10,8 \mu J$	71
8.4.2. Resultados obtenidos con $16,5 \mu J$	71
8.4.3. Resultados obtenidos con $23,1 \mu J$	73
8.4.4. Resultados obtenidos con $37,6 \mu J$	74
8.4.5. Discusión de resultados	75
8.4.6. Conclusiones	76
9. Conclusiones y líneas futuras de mejora	77
9.1. Conclusiones	77
9.2. Líneas futuras de mejora	78
10. Planificación temporal y presupuesto	81
10.1. Estructura de Descomposición del Proyecto (EDP)	81
10.2. Diagrama de Gantt	81

10.3. Presupuesto	85
Índice de Figuras	87
Índice de Tablas	89
Bibliografía	92

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación del trabajo

Los sistemas de impresión usando láseres cobran cada vez más importancia debido a su versatilidad y amplio rango de aplicaciones. Son muy conocidos los sistemas de impresión con inyector de tinta, pero tienen limitaciones en cuanto al material a usar por incompatibilidad debido a una alta viscosidad o temperatura de uso.

Cada vez se requieren más sistemas de fabricación capaces de producir o controlar sistemas de dimensiones muy pequeñas y que sean aplicables a una amplia gama de materiales, de ahí surge la importancia del sistema de impresión mediante transferencia de material inducido por láser o *Laser Induced Forward Transfer*, en adelante LIFT, que no necesita boquillas, eliminando así el problema de incompatibilidad por altas viscosidades, pudiendo usarse incluso para materiales sólidos.

Existe una variante del LIFT que usa una lámina de polímero como capa intermedia entre el láser y el material a transferir, llamado *Blister-Actuated LIFT* o BA-LIFT, evitando así, posibles problemas de degradación del material por la alta energía del láser. Gracias a esta capa protectora, este modo de transferencia es muy útil para aplicaciones bio en las que el líquido a transferir sostiene células vivas, muy sensibles a radiaciones.

Debido a que es una técnica relativamente reciente, es necesario investigar y parametrizar los sistemas para distintas configuraciones y materiales empleados.

En el Centro Láser de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) se llevan a cabo investigaciones para parametrizar este sistema BA-LIFT, muy orientado a posteriores aplicaciones bio.

En trabajos anteriores[28][10], se estudiaron estos procesos usando software de Simulación Multifísica. El presente trabajo surge de la necesidad de comprobar dichas simulaciones mediante la experimentación con el sistema y ver las dificultades que conlleva montar y usar el sistema en la realidad.

En el campo de la investigación con el BA-LIFT ya se han hecho varios estudios, pero donde hay menos artículos es en el uso de soluciones de alginato de sodio, muy útiles en aplicaciones bio, como se verá más adelante. Este trabajo se encuentra en esta línea

de investigación que se lleva a cabo en el Centro Láser, como estudio preliminar para parametrizar el sistema, pero con fluidos conocidos como el glicerol.

En los procesos LIFT, cobran mucha importancia las propiedades reológicas de los materiales a transferir, sobre todo la tensión superficial, por eso es necesario una comprensión previa de estas propiedades y un conocimiento de su valor para los fluidos que se usan en el trabajo. Las soluciones de alginato de sodio con agua no están tan estudiadas como otros líquidos más comunes como el agua o el glicerol, y por eso, a la hora de intentar definir su tensión superficial, se encuentran estudios con resultados muy dispares. De ahí surge la necesidad de, primero, definir la tensión superficial de este líquido para su posterior aplicación a procesos BA-LIFT. Por eso, como primera parte del trabajo, se ha implementado un sistema llamado *pendant drop tensiometry* o método de la gota que cuelga de una aguja, para medir la tensión superficial, primero de líquidos ampliamente conocidos como el agua y, después, para el alginato.

1.2. Objetivos

Como objetivo principal de este trabajo, se encuentra la investigación del proceso de transferencia de material con láser asistida con capa de polímero o BA-LIFT. En concreto mediante la experimentación con el sistema y su parametrización.

A continuación se listan los objetivos generales de este trabajo:

- * Montar un sistema para la medición de la tensión superficial. Usarlo primero para estudiar líquidos ya conocidos y calibrar así el sistema y, después, emplearlo para dar valor a la tensión superficial de soluciones acuosas de alginato de sodio.
- * Conocer los distintos sistemas de impresión láser mediante LIFT e incorporarse a la línea de investigación que se lleva cabo en el Centro Láser de la UPM en el campo de los procesos BA-LIFT.
- * Aprender a sincronizar un sistema de visión para la toma de imágenes del proceso de transferencia de los fluidos con BA-LIFT, mediante una cámara y una lámpara de luz estroboscópica, incluyendo el estudio de los tiempos de retardo de las señales de activación de los distintos elementos del sistema (láser, lámpara y cámara), pues no son ideales y es inevitable que haya retardos en el proceso.
- * Aprender a usar el sistema BA-LIFT.
- * Parametrizar el sistema BA-LIFT para diferentes fluidos y condiciones de energía del láser, mediante la toma de fotografías de distintos momentos de los procesos de transferencia. Y estudiarlo mediante la observación del comportamiento, la medición de velocidades de jet y la comparación con simulaciones de trabajos anteriores.
- * Realizar un mapa de imprimibilidad para poder saber si un líquido, bajo ciertas condiciones, es apto para la impresión, mediante el cálculo de números adimensionales.

Capítulo 2

Fundamento teórico: propiedades reológicas de los fluidos

2.1. Introducción

En este capítulo se explican algunas de las propiedades reológicas de los fluidos y ciertos números adimensionales que son usados posteriormente en este trabajo.

2.2. Viscosidad

La **viscosidad** es una medida cuantitativa de la resistencia de un fluido al movimiento. Más concretamente, la viscosidad determina la velocidad de deformación del fluido que se produce cuando se le aplica un esfuerzo cortante dado.

Consideremos una partícula fluida sometida a un esfuerzo cortante de valor τ en un plano, como indica la figura 2.1a. El ángulo $\delta\theta$ de la deformación aumentará continuamente con el tiempo mientras siga actuando el esfuerzo cortante τ , moviéndose la superficie superior con una velocidad δu mayor que la de la inferior. Algunos fluidos comunes como el agua, el aceite y el aire presentan una relación lineal entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad de deformación resultante:

$$\tau \propto \frac{\delta\theta}{\delta t} \quad (2.1)$$

De la geometría de la figura 2.1a se puede ver que:

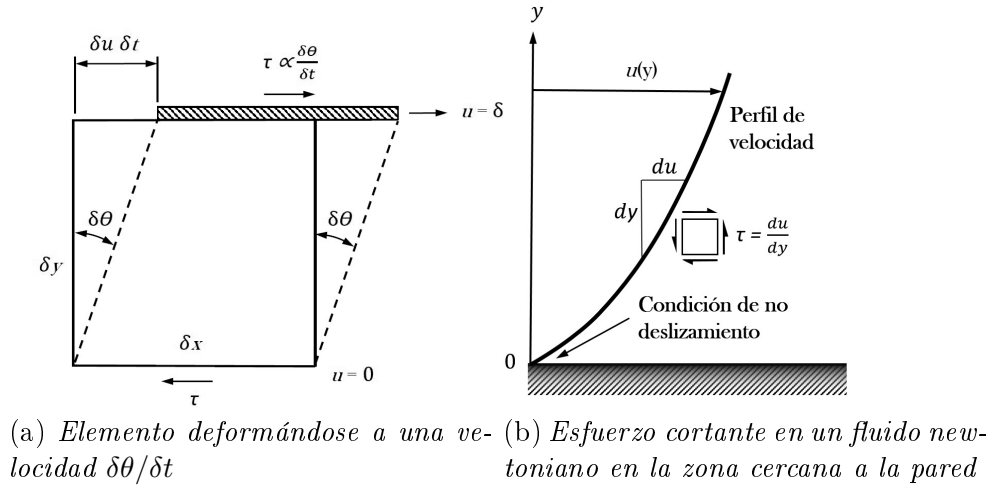
$$\tan \delta\theta = \frac{\delta u \delta t}{\delta y} \quad (2.2)$$

En el límite de variaciones infinitesimales, queda una relación entre la velocidad de defor-

mación y el gradiente de la velocidad:

$$\frac{\delta\theta}{\delta t} = \frac{\delta u}{\delta y} \quad (2.3)$$

Figura 2.1: *El esfuerzo cortante produce una deformación continua en el fluido:* [29]



La ecuación (2.1) indica que el esfuerzo aplicado es proporcional al gradiente de la velocidad para los fluidos comunes. La constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad o **viscosidad dinámica**, μ :

$$\tau = \mu \frac{\delta\theta}{\delta t} = \mu \frac{\delta u}{\delta y} \quad (2.4)$$

μ tiene dimensiones de $[FT/L^2]$ o $[M/(LT)]$, que en el Sistema Internacional (en adelante, SI) es $\text{kg}/(\text{m} \cdot \text{s})$ o $\text{Pa} \cdot \text{s}$. En el sistema cegesimal de unidades se usa el Poise (P) y $1\text{P} = 0,1\text{Pa} \cdot \text{s}$.

La viscosidad de un fluido newtoniano varía, débilmente, con la presión y, sobre todo, con la temperatura. En los gases, μ aumenta con T, pero en los líquidos, disminuye.

Si μ , viscosidad dinámica, se divide por la densidad, δ , se obtiene la **viscosidad cinemática**:

$$\nu = \frac{\mu}{\delta} \quad (2.5)$$

ν tiene dimensiones de $[L^2/T]$; en el SI se mide en m^2/s . [29]

2.3. Fluidos newtonianos y no newtonianos

Los fluidos que obedecen la ecuación (2.4) se denominan **fluidos newtonianos**. En ellos, la viscosidad es constante con el esfuerzo de cortadura.

Los que no siguen la ecuación y, por tanto, su resistencia a la deformación varía con el esfuerzo cortante, se denominan **fluidos no newtonianos**.

En la figura 2.2 se puede ver la diferencia en cuanto al comportamiento reológico de cuatro materiales no newtonianos y uno newtoniano[29]:

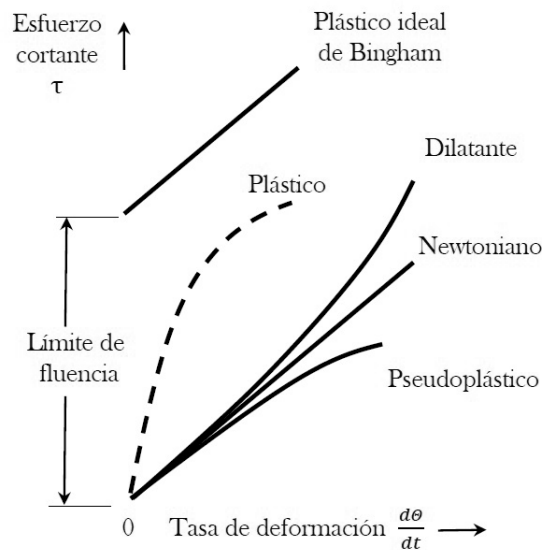


Figura 2.2: Relación del esfuerzo cortante y la velocidad de deformación en diferentes materiales viscosos[29]

* **Dilatante** es aquel fluido en el que la resistencia a la deformación aumenta al aumentar el esfuerzo cortante, como ocurre con las suspensiones de almidón o como las arenas movedizas, que se espesan a medida que uno se mueve en ellas.

* **Pseudoplástico** es el fluido en el que disminuye su resistencia al aumentar el esfuerzo. Si este efecto es muy importante, el fluido se denomina **plástico**. Algunos ejemplos son suspensiones coloidales, pulpa de papel en agua, el plasma en sangre, resina y melazas.

* **Plástico de Bingham** es una idealización del fluido plástico; es el caso límite de sustancia plástica, en el que se requiere un esfuerzo finito (límite de fluencia) antes de comenzar a fluir. El comportamiento en la fluencia puede ser también no lineal. Algunos ejemplos son las suspensiones de arcillas, los lodos para sondeos, la pasta de dientes, el chocolate y la mostaza.

Los fluidos usados en este trabajo son newtonianos (agua, etanol, soluciones de agua y glicerol) y no newtonianos (soluciones de agua con alginato [21])

2.4. Tensión superficial

Un líquido, al no ser capaz de expansionarse libremente, formará una interfase con un segundo líquido o un gas. Las moléculas inmersas en la masa líquida se repelen mutuamente debido a su proximidad, pero las moléculas de la superficie libre están menos apretadas y se atraen unas a otras. Al faltarles la mitad de sus vecinas, estas moléculas están en desequilibrio y, por ello, la superficie está sometida a tensión [29] y se comporta como una membrana. La magnitud de la fuerza de tensión por unidad de longitud de una

línea en la interfase se llama **tensión superficial**, γ (o σ en otras bibliografías), y tiene unidades de $[F/L]$; en el SI se mide en N/m. La tensión superficial, también se puede interpretar como la energía necesaria para reducir el área de una superficie de fluido [30], por lo que sus unidades también podrían ser de $[F \cdot L/L^2]$.

El valor de γ depende del par de fluidos en contacto y de la temperatura.

Una consecuencia importante de la tensión superficial es que produce una diferencia de presión cuando la superficie es curva. Si consideramos una interfase esférica con un radio de curvatura R y presiones en el interior, p_i , y en el exterior, p_o , por equilibrio mecánico se obtiene (ver figura 2.3a):

$$\gamma(2\pi R) = (p_i - p_o)\pi R^2 \quad (2.6)$$

de donde se puede despejar la diferencia de presiones como:

$$p_i - p_o = \frac{2\gamma}{R}. \quad (2.7)$$

Como se puede observar, la presión más alta estará en el lado cóncavo. El valor de este salto de presión será alto si R es pequeño.

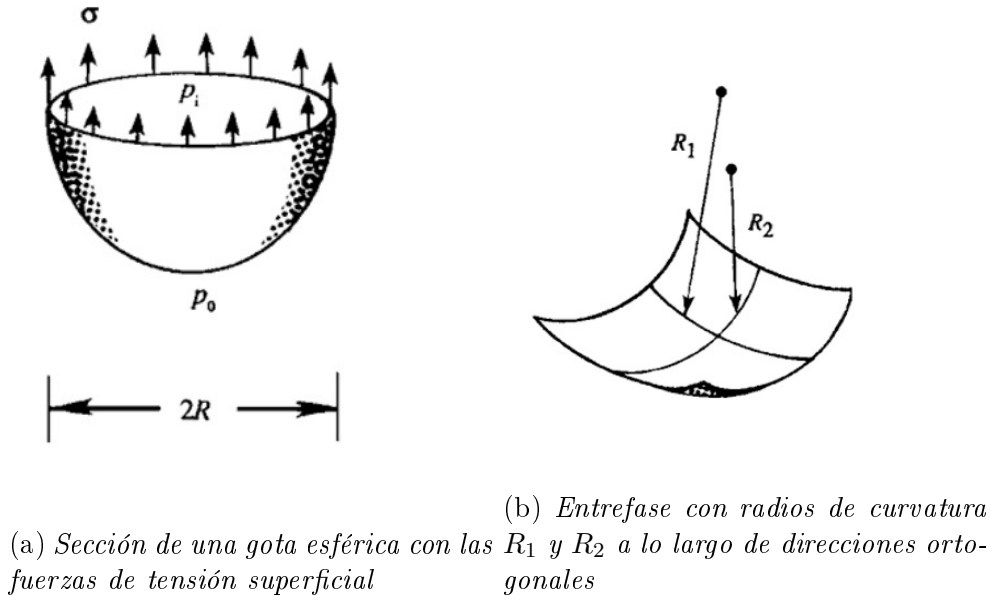


Figura 2.3: *Entrefases curvadas.*[17]

Para superficies que no son esféricas, y que se pueden representar por dos radios de curvatura en direcciones ortogonales, R_1 y R_2 , (ver figura 2.3b) la diferencia de presiones será:

$$p_i - p_o = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.8)$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Young-Laplace y coincide con (2.6) si $R_1 = R_2$. [17]

La tensión superficial tiene un papel importante en la formación de gotas y chorros

de líquido, a partir de los cuales se basan las tecnologías de impresión de material. Por lo que, entender esta propiedad resulta fundamental para predecir el comportamiento de fluidos para el desarrollo y diseño de sistemas de deposición de material.

En el capítulo 3 se explicarán algunos métodos para calcular la tensión superficial.

2.5. Números adimensionales

Los números adimensionales sirven para comparar fenómenos físicos. Así, dos o más fenómenos físicos son semejantes cuando todos los números adimensionales que aparecen en esos fenómenos son iguales[19].

En la semejanza física intervienen magnitudes como la longitud (d), la velocidad (v), la densidad (ρ), la viscosidad(μ), la tensión superficial (γ),...

A continuación, se explican algunos de los números adimensionales que se han usado en este trabajo:

2.5.1. Número de Reynolds

El número de Reynolds relaciona las fuerzas de inercia con las viscosas:

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (2.9)$$

Este número sirve para estudiar el comportamiento viscoso de un fluido: valores muy pequeños de Re indican movimientos lentos y viscosos, donde los efectos de la inercia son despreciables; valores moderados, indican un flujo laminar, caracterizado por variaciones suaves; y, valores altos de Re , suelen estar asociados al flujo turbulento, caracterizado por fuertes fluctuaciones aleatorias de alta frecuencia superpuestas a un flujo medio que también experimenta variaciones suaves con el tiempo. Los valores numéricos del número de Reynolds correspondientes a cada caso dependen de la geometría del flujo.[29]

2.5.2. Número de Weber

El número de Weber representa el cociente entre la fuerzas inerciales y las fuerzas de tensión superficial de un fluido:

$$We = \frac{\rho v^2 d}{\gamma} \quad (2.10)$$

Cuando este número es pequeño, la tensión superficial juega un papel importante. Esto ocurre cuando el tamaño de la curvatura de la superficie es comparable con la profundidad del líquido, por ejemplo, en gotas, flujos por capilares, etc. [15] Cuando We tiene un valor elevado, las gotas y las burbujas son fácilmente deformadas por las aceleraciones o deceleraciones del fluido.[18]

2.5.3. Número de Ohnesorge

Para sistemas de transferencia de material es muy útil el número de Ohnesorge, que relaciona las propiedades físicas del líquido y el tamaño de un jet o gota, y es independiente de la velocidad que lleven estos.

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu}{\sqrt{\rho\gamma d}} \quad (2.11)$$

Si el número de Ohnesorge es muy grande, entonces las fuerzas viscosas impedirán la separación de una gota del resto del fluido y, cuando es muy bajo, el jet formará un gran número de gotas satélites de pequeño tamaño.

También se emplea el inverso del número de Ohnesorge

$$Z = \frac{1}{Oh}$$

Este número se usa posteriormente para parametrizar el sistema de impresión empleado en este trabajo.

2.5.4. Número de Bond

El número de Bond relaciona las fuerzas gravitacionales con las de la tensión superficial:

$$Bo = \frac{\Delta\rho g d^2}{\gamma} \quad (2.12)$$

Como en este trabajo se considerará el caso de una gota que cuelga de una aguja, se tomará $d = R_0$, siendo R_0 el radio de la gota en el ápice. [18]

Cuando el número de Bond toma un valor elevado, los efectos debidos a la tensión superficial son despreciables comparados con la gravedad. Y al revés, cuando Bo es pequeño.

Este número será importante a la hora de analizar los resultados de la medida de la tensión superficial mediante el método de la gota que cuelga de una aguja.

2.5.5. Número de Worthington

El número de Worthington relaciona el volumen de una gota que cuelga de una aguja con el volumen máximo teórico que puede ser sostenido por esa aguja:

$$Wo = \frac{V_d}{V_{max}}$$

El volumen de la gota se puede calcular como (ver figura 2.4):

$$V_d = \pi \int \bar{r}^2 \sin \varphi d\bar{s} \quad (2.13)$$

donde las barras indican variables divididas por R_0 .

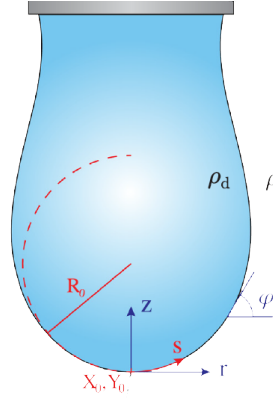


Figura 2.4: Esquema de la gota[4]

Y el volumen máximo que puede ser sostenido por la aguja:

$$V_{max} = \frac{\pi D_n \gamma}{\Delta \rho g}$$

donde D_n es el diámetro de la aguja.

Así, el número de Worthington queda como:

$$Wo = \frac{\Delta \rho g V_d}{\pi \gamma D_n} \quad (2.14)$$

Este número, así expresado, se puede considerar también como el número de Bond con una longitud característica de $\sqrt{V_d/\pi D_n}$. [4]

El número de Worthington será también importante a la hora de analizar los resultados de la medida de la tensión superficial mediante el método de la gota que cuelga de una aguja.

Capítulo 3

Fundamento teórico: medición de la tensión superficial

3.1. Introducción

Existe un gran variedad de métodos para medir la tensión superficial de un fluido. En este capítulo se van a exponer algunas de estas técnicas y se describirá con más detalle una de ellas, el método de la gota que cuelga de una aguja, que se ha empleado en este trabajo.

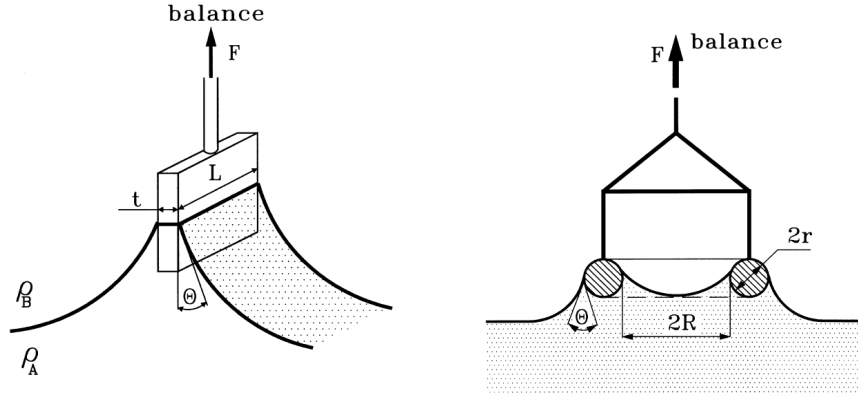
3.2. Métodos para medir la tensión superficial

Se pueden dividir los distintos métodos para medir la tensión superficial en cinco grupos, en función de la forma en la que se actúa sobre el líquido para realizar la medición [9].

★ En un primer grupo, se realizan medidas de la tensión superficial usando una **microbalanza**. Para ello, se emplea una placa (técnica de la placa de Wilhelmy, figura 3.1a), un anillo (técnica del anillo de Du Noüy, figura 3.1b), una varilla u otras sondas de formas sencillas que se ponen en contacto con el fluido a medir. Cuando el líquido moja la superficie de la sonda, se adhiere a ella y asciende como consecuencia de las fuerzas capilares. Esto produce un incremento en el área superficial causando la aparición de una fuerza que tira de la sonda hacia el plano de la interfase. La fuerza que intenta equilibrar este efecto está directamente relacionada con la tensión superficial y se puede medir con una microbalanza. La fuerza, que actúa en el contacto de las tres fases, es igual al peso del menisco del líquido que está por encima del plano de la interfase. Con esta fuerza se puede calcular la tensión superficial:

$$\gamma = \frac{F}{p \cos \theta} \quad (3.1)$$

donde p es el perímetro de la línea de contacto entre las tres fases.



(a) Técnica de la placa de Wilhelmy (b) Técnica anillo de Du Noüy

Figura 3.1: Métodos que usan microbalanza[9]

★ En un segundo grupo, la tensión superficial se obtiene de medir directamente la **presión capilar**. Un ejemplo es el método de la presión máxima de burbuja (Figura 3.2).

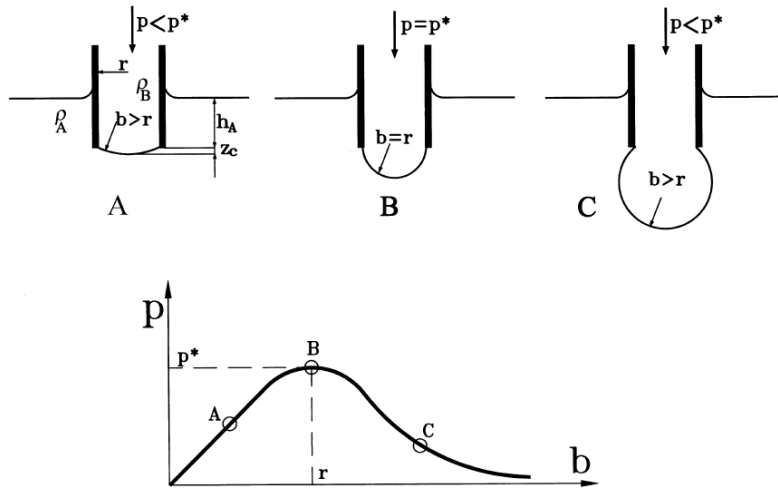


Figura 3.2: Método de la presión máxima de burbuja [9]

Para obtener la tensión superficial hay que resolver la siguiente ecuación por iteración:

$$\frac{r}{X} = \frac{r}{b} + \left(\frac{r}{a}\right) \left(\frac{z_c}{b}\right) \left(\frac{\beta}{2}\right)^{1/2} \quad (3.2)$$

donde

$$a = 2\gamma/(\Delta\rho g)$$

$$X = a^2/h$$

$$\beta = 2b^2/a^2$$

$$\Delta P = p^* - \rho_A g h_A$$

$$h = \frac{\Delta P}{\Delta \rho g}$$

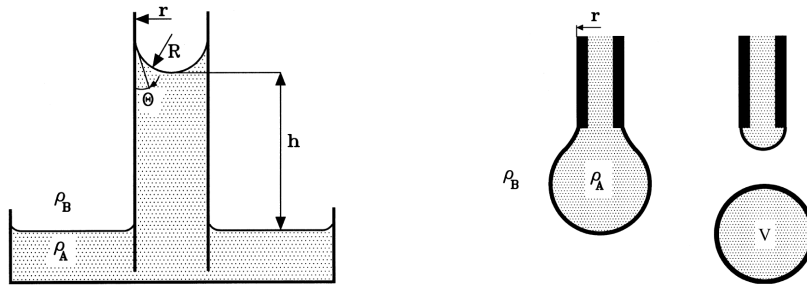
z_c es la altura de la burbuja y b es el radio de la burbuja en el ápice.

También se puede obtener de la siguiente ecuación, pero es menos preciso:

$$\gamma = \frac{\Delta P r}{2} \left(1 - \frac{2r\Delta\rho g}{3\Delta P} - \frac{(r\Delta\rho g)^2}{6\Delta P^2} \right) \quad (3.3)$$

★ En unos tercer y cuarto grupos, la tensión superficial se obtiene a partir del análisis del **equilibrio entre las fuerzas capilares y la gravedad**. En el primero, se relacionan las fuerzas de la tensión superficial con un **volumen variable** de líquido, mientras que, en el segundo, se fija el volumen de una gota de líquido y se miden las **deformaciones producidas por la gravedad**.

Dos ejemplos de métodos que analizan la variación de volumen debida a fuerzas capilares son la técnica del ascenso capilar (Figura 3.3a) y el método del volumen o del peso de la gota (Figura 3.3b).



(a) Técnica del ascenso capilar

(b) Técnica del volumen o del peso de la gota

Figura 3.3: Métodos que analizan la variación de volumen debida a fuerzas capilares[9]

En el método del ascenso capilar, si la forma del menisco formado dentro del tubo es esférica, la tensión superficial se puede calcular como:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g h r}{2 \cos \theta} \quad (3.4)$$

Si la forma del menisco no es esférica, habría que usar:

$$\gamma = \frac{1}{2} \Delta\rho g r h \left(1 + \frac{r}{3h} - 0,1288 \frac{r^2}{h^2} + 0,1312 \frac{r^3}{h^3} \right) \quad (3.5)$$

Para el método del volumen o peso de la gota, el peso (W) se obtiene como:

$$W = V \Delta\rho g = 2\pi r \gamma f \left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}} \right) \quad (3.6)$$

donde V es el volumen de la gota, r , el radio del capilar y, f , es el factor de corrección

que se requiere porque solo una porción de la gota se desprende del tubo. El factor de corrección es una función de $(r/V^{1/3})$ y fue calculado empíricamente y tabulado por Harkins y Brown [12]. También se puede calcular como:

$$f\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right) = 0,167 + 0,193\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right) - 0,489\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right)^2 - 0,0496\left(\frac{r}{\sqrt[3]{V}}\right)^3 \quad (3.7)$$

★ En el cuarto grupo, se analiza como la **gravedad deforma el perfil de una gota**. La tensión superficial produce que las entrefases se comporten como membranas que tienden a comprimir el líquido. En ausencia de gravedad, el líquido tiende a formar superficies esféricas para minimizar el área de la interfase por unidad de volumen y, por tanto, minimizar el exceso de energía de la interfase.

Estas técnicas son interesantes porque no necesitan instrumentos muy avanzados.

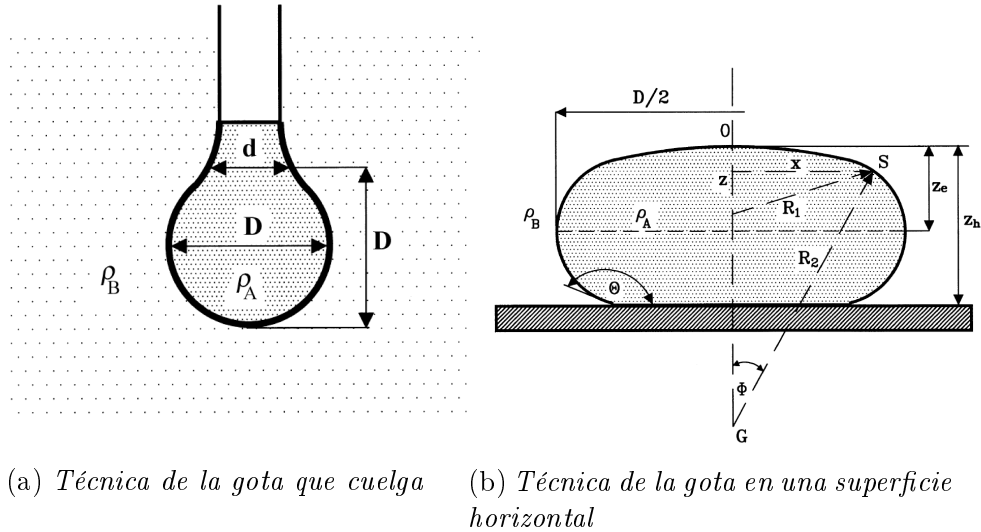


Figura 3.4: Métodos que analizan la deformación por la gravedad[9]

La tensión superficial se puede calcular fácilmente a partir de la forma de una gota que cuelga de una aguja (figura 3.4a) o de una gota depositada en una superficie horizontal.

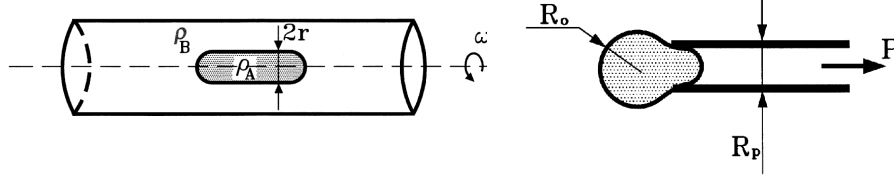
Para este último caso(ver figura 3.4b), la tensión superficial se obtiene de:

$$\gamma = \frac{\Delta\rho g z_e^2}{2} \quad (3.8)$$

La técnica de la gota que cuelga de una aguja se explica en 3.3.

★ En un quinto grupo, se encuentran las técnicas que deforman la gota mediante **fuerzas centrífugas** y se usan para medir tensiones superficiales muy bajas. Por ejemplo, en el método de la rotación de la gota (figura 3.5a), se hace girar un tubo que contiene la gota del líquido a medir suspendida en otro fluido. A alta velocidad, ω , la gota adquiere una forma cilíndrica con un radio r , pudiendo calcular la tensión superficial como:

$$\gamma = \frac{1}{4} r^3 \Delta \rho \omega^2 \quad (3.9)$$



(a) Técnica de la rotación de la gota (b) Técnica de la micropipeta

Figura 3.5: Métodos que analizan la gota por deformación[9]

En este último grupo también se encuentra una técnica en la que se usan **micropipetas** (figura 3.5a). Este método es muy útil cuando se tiene una cantidad muy baja de líquido a medir (campo de la biología, criminología o farmacéutica). Primero, se captura la gota en la punta de una micropipeta y después se absorbe en su interior. La tensión superficial se calcula a partir de la mínima presión con la que la gota forma una protusión hacia la pipeta, y usando la ecuación de Laplace:

$$\Delta p = 2\gamma \left(\frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_o} \right) \quad (3.10)$$

donde R_p es el radio interior de la pipeta y R_o es el radio exterior del segmento de la gota. El diámetro interior de la pipeta tiene que ser menor que el diámetro de la gota.

3.3. Cálculo de la tensión superficial mediante la técnica de la gota que cuelga de una aguja

De las técnicas que se han descrito anteriormente para medir la tensión superficial, la más simple (en términos de instrumentación), más robusta y más versátil es el método de la de la gota que cuelga de una aguja. Esta técnica, en resumen, consiste en medir la tensión superficial a partir del perfil de una gota que es deformada por la gravedad al estar suspendida de una aguja.

Una gota que cuelga en equilibrio obedece la ecuación de Young-Laplace, que relaciona la presión de Laplace a lo largo de la superficie con su curvatura y la tensión superficial, como se vio en 2.4:

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P \equiv \Delta P_0 - \Delta \rho g z \quad (3.11)$$

Donde R_1 y R_2 son los radios principales de curvatura, $\Delta P = P_{in} - P_{out}$ es la presión de Laplace a lo largo de la superficie y $\Delta \rho = \rho_d - \rho$ es la diferencia de densidad entre la

3.3. CÁLCULO DE LA TENSION SUPERFICIAL MEDIANTE LA TÉCNICA DE LA GOTA QUE CUELGA DE UNA AGUJA

gota y la fase continua, respectivamente. Esta presión se puede escribir en términos de la presión a una cota $z = 0$, ΔP_0 , y una presión hidrostática $\Delta \rho g z$.

Esta presión a $z = 0$, valdría:

$$\Delta P_0 = \gamma \left(\frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_0} \right) = \frac{2\gamma}{R_0} \quad (3.12)$$

Además,

$$R_2 = \frac{r}{\sin \varphi}$$

Por tanto la ecuación (2.11) quedará como:

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{\sin \varphi}{r} \right) = \frac{2}{R_0} - \frac{\Delta \rho g z}{\gamma} \quad (3.13)$$

También se puede adimensionalizar r , z y R , como:

$$\begin{aligned} \bar{r} &= \frac{r}{R_0} \\ \bar{z} &= \frac{z}{R_0} \\ \bar{R}_1 &= \frac{R_1}{R_0} \end{aligned}$$

Por tanto:

$$\left(\frac{1}{\bar{R}_1} + \frac{\sin \varphi}{\bar{r}} \right) = 2 - \frac{\Delta \rho g R_0^2 \bar{z}}{\gamma} \quad (3.14)$$

Pero $\frac{\Delta \rho g R_0^2}{\gamma} = Bo$ es el número de Bond y, finalmente, la ecuación (3.11) quedará como:

$$\frac{1}{\bar{R}_1} + \frac{\sin \varphi}{\bar{r}} = 2 - Bo \bar{z} \quad (3.15)$$

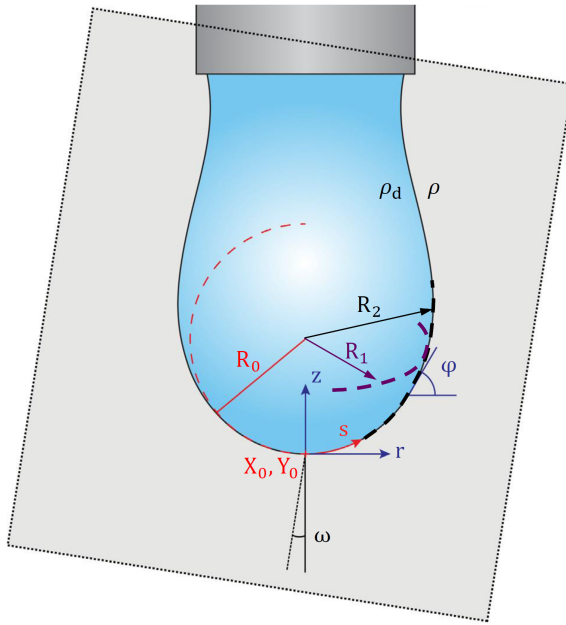


Figura 3.6: Esquema de la gota. El área sombreada indica la imagen tomada por la cámara, que no está necesariamente alineada con el eje de la gota[4].

Como la gota es axisimétrica, la ecuación también se puede escribir según las coordenadas cilíndricas r y z , junto con el ángulo tangente, φ , y la longitud de arco, s (figura (3.6)).

$$\cos \varphi = \frac{\partial r}{\partial s} = \frac{\partial \bar{r}}{\partial \bar{s}} \quad (3.16)$$

$$\sin \varphi = \frac{\partial z}{\partial s} = \frac{\partial \bar{z}}{\partial \bar{s}} \quad (3.17)$$

$$\partial \bar{s} = \bar{R}_1 \partial \varphi \quad (3.18)$$

Finalmente, la ecuación de Young-Laplace se obtiene como un sistema de ecuaciones diferenciales en función de la longitud de arco medido desde el ápice de la gota:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \bar{s}} = 2 - Bo\bar{z} - \frac{\sin \varphi}{\bar{r}} \quad (3.19)$$

$$\frac{\partial \bar{r}}{\partial \bar{s}} = \cos \varphi \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial \bar{z}}{\partial \bar{s}} = \sin \varphi \quad (3.21)$$

Las condiciones de contorno son:

$$\bar{r} = 0, \bar{z} = 0, \varphi = 0 \quad \text{en} \quad \bar{s} = 0$$

Se debe observar que la ecuación de Young-Laplace solo se puede resolver analíticamente para el caso trivial en el que la gota tiene forma esférica. Esta solución es irrelevante para nuestro sistema, ya que corresponde a una $\gamma \rightarrow \infty$. Para otros casos, la ecuación tiene que resolverse numéricamente.

3.3.1. Resumen del método computacional

El método de la gota que cuelga de una aguja aunque es sencillo, requiere una rutina computacional compleja pues hay que ajustar la ecuación de Young-Laplace a una imagen. Este proceso se divide en 2 subrutinas: primero se obtiene el perfil de la gota a partir de una imagen experimental y, en segundo lugar, se resuelve la ecuación de Young-Laplace por iteración para encontrar los parámetros que mejor definan la gota, usando técnicas de optimización. Se puede ver en la figura 3.7 un esquema del proceso.

Mediante el programa que se encuentra en:

<https://sites.google.com/site/opencolloids/>

ofrecido por [4], se puede hacer este proceso. Más adelante (sección 5.3) se explica cómo se ha usado este programa y qué parámetros se han introducido.

3.3. CÁLCULO DE LA TENSION SUPERFICIAL MEDIANTE LA TÉCNICA DE LA GOTA QUE CUELGA DE UNA AGUJA

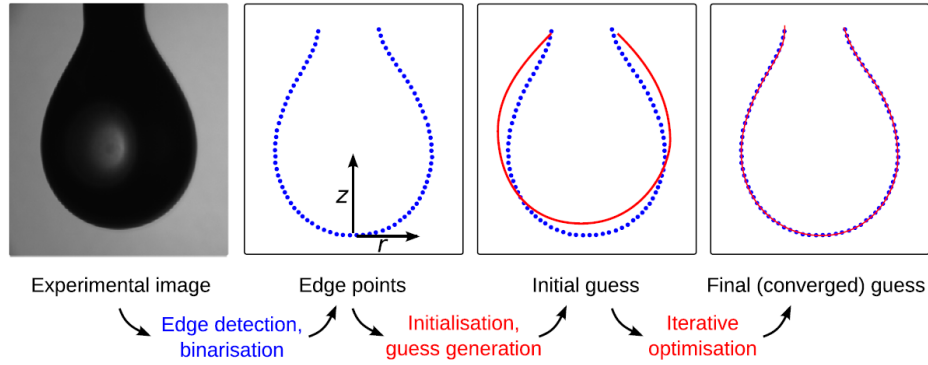


Figura 3.7: Esquema del proceso [4]

3.3.2. Explicación de los algoritmos usados por el programa

Para detectar el perfil de la gota se usa el algoritmo de Canny [7], en el que los gradientes de intensidad de la imagen son analizados usando un algoritmo de múltiples etapas.

Una vez que se ha obtenido con precisión un perfil de la gota como coordenadas r y z , el perfil teórico de la gota se ajusta a los datos experimentales minimizando la suma de los cuadrados de los residuos:

$$S = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n \min_{\bar{s}} \{e_i^r(\bar{s})^2 + e_i^z(\bar{s})^2\} \quad (3.22)$$

donde el residuo i -ésimo, e_i , se define como la mínima distancia euclídea entre los puntos experimentales (r_i, z_i) y los teóricos $(r(s), z(s))$ del perfil de la gota; e_i^r es la componente horizontal y, e_i^z , la vertical.

La rutina para hacer este ajuste se puede representar como la minimización de la función $S(\beta)$, donde $\beta = \{X_0, Y_0, \omega, R_0, Bo\}$ son los parámetros que determinan el perfil teórico de la gota. X_0 y Y_0 son las coordenadas del ápice de la gota y ω es el ángulo de rotación respecto de la gravedad, de la imagen experimental. El algoritmo de optimización automática de Levenberg-Marquardt-Fletcher (LMF-AO, por sus siglas en inglés *Levenberg Marquardt Fletcher Automated Optimisation*) es adecuado para esta rutina porque combina la velocidad de Gauss-Newton con la estabilidad del método del gradiente descendiente. LMF-AO actualiza el parámetro β como:

$$\beta^{(k+1)} = \beta^{(k)} + \delta \quad (3.23)$$

donde δ se obtiene resolviendo:

$$\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \lambda \text{diag}(\mathbf{J}^T \mathbf{J}) \delta = -\mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (3.24)$$

Donde \mathbf{e} es el vector de residuos y \mathbf{J} es la matriz Jacobiana. En la sección 3.3.4 se explica cómo se calcula \mathbf{J} y, en la sección 3.3.5, se detalla la rutina de optimización para calcular la longitud de arco para la que la distancia euclídea se minimiza en cada punto.

En la ecuación (3.24), el valor de λ se elige en cada paso para asegurar la convergencia. En este trabajo, se establece según el criterio de Fletcher, que se explica en la sección 3.3.3.

El parámetro $\beta^{(k)}$ se puede actualizar según las ecuaciones (3.23) y (3.24) hasta que uno de los siguientes criterios de convergencia se cumplen:

1. convergencia en la función objetivo, $S/(n - m + 1) < tol_1$, o
2. convergencia en los parámetros, $\max_j |\beta_j^{(k+1)} - \beta_j^{(k)}| < tol_2$, o
3. convergencia en el gradiente, $\max_j |J_{ij}^T e_i| < tol_3$,

con la condición adicional de que hay un número máximo de iteraciones.

Aquí, n es el número de datos, $m=5$ es el número de variables ajustadas y $tol_{1,2,3}$ son del orden de $10^{-4} - 10^{-7}$.

En resumen, la rutina de optimización es:

1. Los parámetros son inicializados ajustando una circunferencia a los datos experimentales que definen el 10 % de la parte inferior de la gota, dando una suposición inicial para el centro (X_0, Z_0) y el radio R_0 . El valor inicial del ángulo de rotación ω es cero. El número de Bond se inicializa según una fórmula basada en el trabajo de Andreas et al [2]¹. El parámetro λ es inicializado a cero.
2. La solución de la ecuación de Young-Laplace se genera a partir de los valores actuales de $\beta^{(k)} = \{X_0^{(k)}, Y_0^{(k)}, \omega^{(k)}, R_0^{(k)}, Bo^{(k)}\}$.
3. Para cada punto experimental de datos i , se calcula la longitud de arco \bar{s}_i que minimiza la distancia euclídea e_i (3.3.5).
4. La matriz jacobiana J_{ij} se calcula para cada punto i y parámetro j (3.3.4).
5. La ecuación (3.24) se resuelve para calcular δ .
6. La ecuación (3.23) se resuelve para actualizar los parámetros $\beta^{(k+1)} = \{X_0^{(k+1)}, Y_0^{(k+1)}, \omega^{(k+1)}, R_0^{(k+1)}, Bo^{(k+1)}\}$ y se genera una nueva estimación para λ (3.3.3).
7. Se repiten los pasos 2-6 hasta llegar a la convergencia.

3.3.3. Criterio de Fletcher para establecer λ

El algoritmo LMF-AO actualiza el parámetro β según la ecuación (3.23):

$$\beta^{(k+1)} = \beta^{(k)} + \delta$$

donde δ se obtiene resolviendo la ecuación (3.24):

$$J^T J + \lambda \text{diag}(J^T J) \delta = -J^T e$$

Para la ecuación (3.24), cuando $\lambda = 0$, la rutina se reduce al método de Gauss-Newton:

$$J^T J = -J^T e,$$

¹Esta suposición inicial solo tiene sentido si la altura de la gota es mayor que $2R_0$. Si no se cumple esto, se ha visto que una suposición para el número de Bond, por ejemplo, $Bo = 0, 15$, es generalmente suficiente para una medida rápida y adecuada

3.3. CÁLCULO DE LA TENSION SUPERFICIAL MEDIANTE LA TÉCNICA DE LA GOTA QUE CUELGA DE UNA AGUJA

mientras que si $\lambda \rightarrow \infty$, los parámetros son actualizados con el método del gradiente descendiente².

En este método, Fletcher introduce la relación R :

$$R = \frac{S - S'}{-2\delta^T \mathbf{v} - \delta^T \mathbf{A} \delta},$$

donde $\mathbf{A} = \mathbf{J}^T \mathbf{J}$ y $\mathbf{v} = \mathbf{J}^T \mathbf{e}$. R cuantifica la velocidad de convergencia del algoritmo, comparándolo con dos valores elegidos previamente. Fletcher sugiere tomar: $\rho = 0,25$ y $\sigma = 0,75$, de tal forma que $0 < \rho < \sigma < 1$. De esta manera:

- si $R > \sigma$, la convergencia es rápida y λ se reduce en un factor de 2;
- si $R < \rho$, la convergencia es lenta y $\lambda = \nu\lambda$;
- si $\rho \leq R \leq \sigma$, λ no cambia.

En el caso en el que la convergencia es lenta, λ se determina minimizando una interpolación cuadrática de la función S , en la dirección $\alpha\delta$. Minimizando esta función, se obtiene el tamaño óptimo del escalón α :

$$\alpha = \frac{1}{2 - (S - S')/(\delta^T \mathbf{v})}. \quad (3.25)$$

Una vez obtenido α se calcula ν como $\nu \equiv 1/\alpha$, que sirve para actualizar λ . Si este múltiplo es mayor que 10 o menor que 2, su valor será 10 o 2, respectivamente.

Adicionalmente, el criterio de Fletcher también introduce un valor mínimo λ_c por debajo del cual λ vale cero, permitiendo así al algoritmo adoptar el algoritmo de Gauss-Newton. λ_c es la inversa del mínimo autovalor de \mathbf{A}^{-1} . Como esto es complejo de calcular computacionalmente, se estima su valor como:

$$\lambda_c = \frac{1}{\|\mathbf{A}^{-1}\|_\infty} \equiv \frac{1}{\max|\mathbf{A}^{-1}|} \quad (3.26)$$

y solo se calcula cuando λ aumenta desde cero.

En la figura 3.8 se representa el diagrama de flujo del algoritmo de Levenberg-Marquardt-Fletcher.

3.3.4. Vector residual y matriz jacobiana

El vector residual \mathbf{e} tiene elementos e_i , donde:

$$e_i^2 = e_i^r(\bar{s}_i)^2 + e_i^z(\bar{s}_i)^2 \quad (3.27)$$

Por trigonometría (ver figura 3.6):

²Este método consiste en encontrar el mínimo local más cercano de una función derivable. Se empieza en un punto P_0 y se mueve, las veces que sea necesario, desde P_i hasta P_{i+1} minimizando el gradiente local a lo largo de la línea que se extiende desde P_i en la dirección de $-\nabla f(P_i)$ [13]

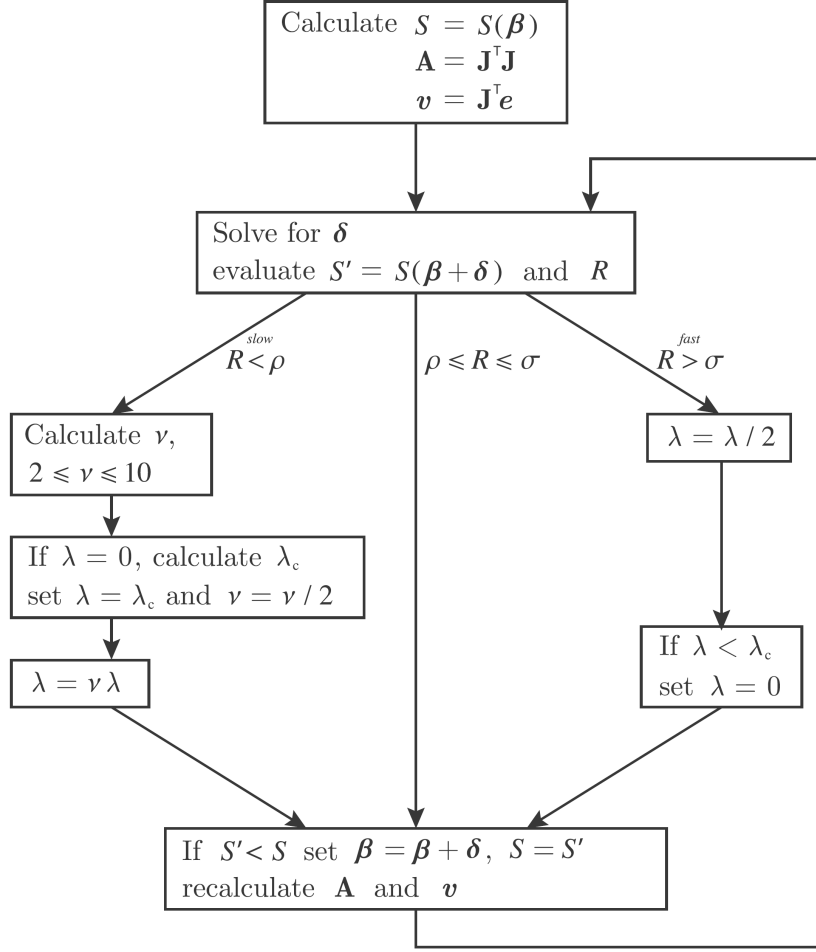


Figura 3.8: Diagrama de flujo del algoritmo de Levenberg-Marquardt-Fletcher[4]

$$e_i^r(\bar{s}_i) = |(x_i - X_0) \cos \omega - (y_i - Y_0) \sin \omega| - R_0 \bar{r}(\bar{s}) = \quad (3.28)$$

$$= \pm \{(x_i - X_0) \cos \omega - (y_i - Y_0) \sin \omega\} - R_0 \bar{r}(\bar{s}) \quad (3.29)$$

$$e_i^z(\bar{s}_i) = ((x_i - X_0) \sin \omega + (y_i - Y_0) \cos \omega) - R_0 \bar{z}(\bar{s}) \quad (3.30)$$

La matriz jacobiana se calcula aplicando la regla de la cadena a la ecuacion (3.27) :

$$\mathbf{J}_{ij} = \frac{\partial e_i}{\partial \beta_j} = \frac{1}{2e_i} \frac{\partial}{\partial \beta_j} (e_i^2) = \frac{1}{\sqrt{e_i^r(\bar{s}_i)^2 + e_i^z(\bar{s}_i)^2}} \left(e_i^r(\bar{s}_i) \frac{\partial e_i^r}{\partial \beta_j} \Big|_{\bar{s}_i} + e_i^z(\bar{s}_i) \frac{\partial e_i^z}{\partial \beta_j} \Big|_{\bar{s}_i} \right) \quad (3.31)$$

donde las derivadas parciales son respecto a cada una de las componentes de

$$\beta = \{X_0, Y_0, \omega, R_0, B_0\}:$$

$$\frac{\partial e_i^r}{\partial X_0} = \mp \cos \omega \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial e_i^r}{\partial Y_0} = \pm \sin \omega \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial e_i^r}{\partial \omega} = \mp((x_i - X_0) \sin \omega + (y_i - Y_0) \cos \omega) \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial e_i^r}{\partial R_0} = -\bar{r}(\bar{s}_i) \quad (3.35)$$

$$\frac{\partial e_i^r}{\partial Bo} = -R_0 \frac{\partial \bar{r}}{\partial Bo} \quad (3.36)$$

$$\frac{\partial e_i^z}{\partial X_0} = -\sin \omega \quad (3.37)$$

$$\frac{\partial e_i^z}{\partial Y_0} = -\cos \omega \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial e_i^z}{\partial \omega} = ((x_i - X_0) \cos \omega + (y_i - Y_0) \sin \omega) \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial e_i^z}{\partial R_0} = -\bar{z}(\bar{s}_i) \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial e_i^z}{\partial Bo} = -R_0 \frac{\partial \bar{z}}{\partial Bo} \quad (3.41)$$

donde el signo ambiguo en alguna de las ecuaciones es debido a que tiene que coincidir con el signo escogido en la ecuación (3.29). Cada una de estas derivadas parciales se conocen explícitamente excepto las de las ecuaciones (3.36) y (3.41), las derivadas respecto de Bo, que se obtienen a partir de la dependencia implícita de \bar{r} y \bar{z} del número de Bond (ecuaciones (3.19), (3.20) y (3.21)):

$$\bar{r}(\bar{s}) \equiv \bar{r}(\bar{s}; Bo), \quad \bar{z}(\bar{s}) \equiv \bar{z}(\bar{s}; Bo). \quad (3.42)$$

Las derivadas parciales respecto de Bo deben, por tanto, resolverse a partir de una serie de ecuaciones diferenciales acopladas, que se obtienen derivando las ecuaciones (3.19), (3.20) y (3.21):

$$\frac{d}{d\bar{s}} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \right) = -\bar{z} - \frac{\partial \bar{z}}{\partial Bo} \Big|_{Bo} Bo - \frac{\partial \varphi}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \frac{\cos \varphi}{\bar{r}} + \frac{\partial \bar{r}}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \frac{\sin \varphi}{\bar{r}^2} \quad (3.43)$$

$$\frac{d}{d\bar{s}} \left(\frac{\partial \bar{r}}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \right) = - \frac{\partial \varphi}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \sin \varphi \quad (3.44)$$

$$\frac{d}{d\bar{s}} \left(\frac{\partial \bar{z}}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \right) = \frac{\partial \varphi}{\partial Bo} \Big|_{Bo} \cos \varphi \quad (3.45)$$

con las siguientes condiciones de contorno:

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial Bo} \right|_{Bo} = 0, \quad \left. \frac{\partial \bar{r}}{\partial Bo} \right|_{Bo} = 0, \quad \left. \frac{\partial \bar{z}}{\partial Bo} \right|_{Bo} = 0, \quad \text{en } \bar{s} = 0. \quad (3.46)$$

3.3.5. Cálculo de la longitud de arco

Calcular la longitud de arco \bar{s}_i permite que el vector de residuos y la matriz jacobiana se obtengan de las ecuaciones (3.27) y (3.31).

La longitud de arco \bar{s}_i minimiza la distancia euclídea entre el punto experimental i -ésimo y el punto teórico del perfil de la gota:

$$e_i^2 \equiv e_i^r(\bar{s}_i)^2 + e_i^z(\bar{s}_i)^2 \equiv \min_{\bar{s}} \{e_i^r(\bar{s})^2 + e_i^z(\bar{s})^2\}. \quad (3.47)$$

Introduciendo la función $f_i(\bar{s})$, que es la derivada de la distancia entre el dato i -ésimo y el perfil teórico de la gota, se puede obtener \bar{s} calculando las raíces de $f_i(\bar{s})$. Para ello usamos la rutina de Newton-Raphson, que actualiza por iteración a $\bar{s}_i^{(k)}$ de la siguiente manera:

$$\bar{s}_i^{(k+1)} = \bar{s}_i^{(k)} - \frac{f_i(\bar{s}_i^{(k)})}{f_i'(\bar{s}_i^{(k)})} \equiv \bar{s}_i^{(k)} - g(\bar{s}_i^{(k)}). \quad (3.48)$$

Esta iteración se repite hasta que la longitud de arco converge a una tolerancia específica:

$$|\bar{s}_i^{(k+1)} - \bar{s}_i^{(k)}| \equiv |g(\bar{s}_i^{(k)})| < tol$$

Mediante derivación la función requerida puede calcularse como:

$$f_i(\bar{s}) \equiv \frac{d}{d\bar{s}}(e_i^r(\bar{s})^2 + e_i^z(\bar{s})^2) = -2R_0(e_i^r(\bar{s}) \cos \varphi(\bar{s}) + e_i^z(\bar{s}) \sin \varphi(\bar{s})) \quad (3.49)$$

$$f_i'(\bar{s}) = 2R_0 \left\{ R_0 + \frac{d\varphi(\bar{s})}{d\bar{s}}(e_i^r(\bar{s}) \sin \varphi + e_i^z(\bar{s}) \cos \varphi(\bar{s})) \right\} \quad (3.50)$$

Combinando estas ecuaciones (3.49) y (3.50) se obtiene una expresión para $g(\bar{s})$:

$$g(\bar{s}) = -\frac{e_i^r(\bar{s}) \cos \varphi(\bar{s}) + e_i^z(\bar{s}) \sin \varphi(\bar{s})}{R_0 + \frac{d\varphi}{d\bar{s}}(\bar{s})\{e_i^r(\bar{s}) \sin \varphi(\bar{s}) + e_i^z(\bar{s}) \cos \varphi(\bar{s})\}} \quad (3.51)$$

Capítulo 4

Estado del arte: proceso LIFT

4.1. Introducción

Laser-Induced Forward Transfer (LIFT), en español Transferencia Inducida por Láser, es una técnica de impresión sin contacto que permite depositar volúmenes pequeños de material (incluso menor que pL) con un patrón de alta resolución elegido por el usuario, con un amplio rango de materiales, sin la necesidad de moldes o máscaras.

El proceso LIFT tiene un funcionamiento parecido a la impresión de inyección de tinta, sin embargo, no hay peligro de obstrucción del cabezal de impresión o incompatibilidad de materiales con la boquilla por una inadecuada viscosidad. Esto permite imprimir desde sólidos hasta fluidos poco viscosos, incluyendo todos los fluidos intermedios, complejos y/o viscosos.

Muchas áreas de la tecnología (desde la microelectrónica hasta las bio-aplicaciones) necesitan imprimir materiales complejos con resolución micro y sub-micro, conservando las propiedades de esos materiales después de ser transferidos. Este proceso, además, tiene que ser simple, suficientemente rápido para permitir una alta producción, tener bajo coste y ser apto para la industria. Por eso, el proceso LIFT es una técnica prometedora para la industria.

4.2. Configuración y características del proceso LIFT

4.2.1. Configuración del proceso LIFT

Hay una gran variedad de procesos LIFT, pero la mayoría comparten una configuración general y una metodología [3]. Los componentes principales de un proceso LIFT son (figura 4.1):

- El sustrato donante, compuesto por varias capas:
 - Un sustrato transparente al láser. Para láseres de luz visible o infrarroja cercana, el vidrio es la opción más común; mientras que, para la ultravioleta (UV),

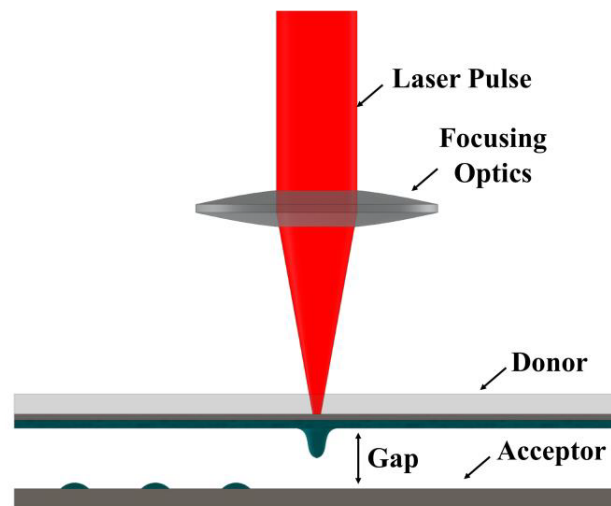


Figura 4.1: Componentes principales de una configuración LIFT [22]

se usan cuarzo o sílice fundido. Otros materiales transparentes, como sustratos orgánicos flexibles, también se usan.

- Una capa fina del material a transferir. Este material tiene que cubrir el sustrato transparente. Se deposita usando métodos simples como el centrifugado, con cuchilla o por tensión superficial en el caso de muchos líquidos. El espesor de esta capa es un parámetro clave del proceso, siendo normalmente de $0,1\text{-}100\ \mu\text{m}$.
- Una capa intermedia entre las dos anteriores. Esta capa se añade, a veces, para impedir la interacción directa entre el láser y el material a transferir.
- Sustrato receptor: en el que el sustrato donante es depositado. La humectabilidad de este sustrato es importante para la forma final del material transferido. Normalmente el punto obtenido en un solo proceso de transferencia se llama vóxel (pixel volumétrico) y su tamaño determina la resolución del proceso.
- Separación entre el sustrato donante y el receptor (*gap*): distancia entre la superficie libre de la capa donador y la superficie del aceptador, que se mantienen paralelos. Este también es un parámetro clave para el proceso, encontrándose en un rango de $0,1\text{-}1000\ \mu\text{m}$.
- Láser: en muchos de los estudios se han usado pulso cortos (ns) o muy cortos (ps o fs); aunque algunas variantes usan pulsos largos (desde μs a cw). Los pulsos más cortos son deseables para reducir los efectos térmicos y para obtener vóxeles más pequeños. La longitud de onda se elige según el material de la capa intermedia o el material a transferir, pero el UV es muy común. La energía por pulso y el haz del láser son otros parámetros importantes para el proceso.

El pulso del láser interactúa con el donador y, mediante un proceso que cambia según la variante LIFT, empuja parte del material hacia la capa aceptadora. Hay una fluencia umbral para la transferencia, relacionada con la física del mecanismo responsable de la eyección del material. Fluencias justo por encima del umbral permiten obtener los tamaños más pequeños de vóxeles.

Para obtener una transferencia de material con éxito y con gran resolución, los parámetros del LIFT tienen que estar controlados y optimizados.

Es posible mover el haz del láser sobre la muestra o mover las capas donadora o aceptadora para imprimir formas complejas. Transferencias repetidas sobre el mismo punto pueden servir para aumentar el espesor o para realizar formas en 3D. Este método también puede usarse para realizar estructuras de capas de diferente material cambiando el donador.

4.2.2. Técnicas de caracterización de procesos LIFT

La caracterización de los procesos LIFT se puede hacer, principalmente, según 3 métodos [22].

El primero es el análisis de la morfología de la post-transferencia del material en el aceptador, mediante microscopía óptica, microscopía confocal o SEM (*Scanning Electron Microscopy*). Estos estudios dan información sobre la energía umbral de transferencia o la resolución espacial, y proporcionan perfiles en 3D.

El segundo método es la observación directa del proceso de transferencia usando técnicas de imagen. Este tipo de método ha sido crucial para descubrir la naturaleza de los mecanismos del LIFT y para identificar el complejo fenómeno responsable de la deposición de material. En los últimos años, cada vez más estudios han ido usando cámaras de alta velocidad. Las cámaras de alta velocidad (hasta 100.000 fps) pueden grabar vídeos de un proceso completo de transferencia de un solo evento. La mayor ventaja de esta técnica es que se pueden evitar los pequeños cambios que hay entre eventos diferentes.

Una alternativa más económica a las cámaras de alta velocidad es usar una cámara de menor velocidad y una iluminación estroboscópica. Así, con una adecuada sincronización, se pueden obtener imágenes de ns de duración con cámaras que realizan la fotografía durante décimas de μs . Este método tiene como inconveniente el hecho de que puede haber cambios muy significativos entre eventos diferentes.

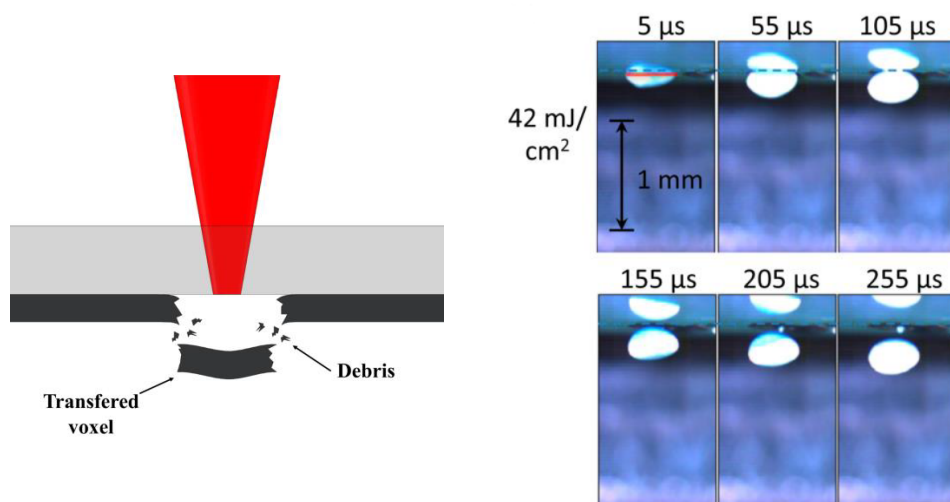
El tercer método de caracterización del proceso LIFT consiste en medir las propiedades del material transferido. Es un método indirecto y normalmente es complementario a los otros y depende de cada aplicación. Es importante porque hay que asegurar que el material no ha perdido su funcionalidad.

4.3. Procesos físicos del LIFT

La física del LIFT depende principalmente de la naturaleza líquida/sólida del donador. Además, la interacción con láser puede provocar un cambio de fase en el material del donador y las propiedades reológicas finales.

4.3.1. LIFT sólido

En esta categoría se encuentran los procesos en los que la capa de donador es sólida y la transferencia se realiza también en estado sólido. Son útiles para aplicaciones que necesitan que el material donador permanezca intacto durante la transferencia.



(a) Esquema[22]

(b) Vóxel transferido de pasta de plata de alta viscosidad. Imágenes obtenidas con una cámara de alta velocidad. [20]

Figura 4.2: Proceso LIFT sólido

El láser interactúa directamente con la capa sólida de donador, calentándola pero sin fusiones significativas. Se induce un estrés térmico dentro de la capa de donador o una cantidad pequeña sufre ablación, generando una presión en la interfase. En ambos casos, se generan grietas que se propagan hasta que se produce una ruptura mecánica de la capa de donador y una fase sólida se transfiere, cuya forma y cuyo tamaño corresponden con la forma del haz del láser (figura 4.2a).

En la figura 4.2b se muestra un ejemplo de este tipo de transferencia aplicado a una pasta de plata de alta viscosidad.

Dentro de los procesos de LIFT sólido también se incluye la transferencia de tintas de alta viscosidad LDT (Laser Decal Transfer), pues no hay efectos hidrodinámicos significativos en el interior de la capa de donador.[22]

4.3.2. LIFT con transferencia líquida

En este tipo de proceso, la capa donadora puede ser sólida o líquida, pero la transferencia es en fase líquida.

El haz es absorbido en el fluido y evapora el material local generando una burbuja con una presión más alta que la del fluido adyacente. La burbuja se expande aumentando su volumen y reduciendo su presión. La burbuja crece rápidamente en la dirección de la superficie libre donde hay menos cantidad de líquido por mover. Cuando la presión es

menor que la presión adyacente, la expansión se revierte hasta que colapsa. La deceleración es mayor cerca del centro de la superficie libre, donde la presión relativa es negativa y el fluido adyacente es atraído hacia ese punto. Este líquido fluye formando dos jets, uno que se aleja de la burbuja (jet primario) y otro en el interior (jet re-entrante).

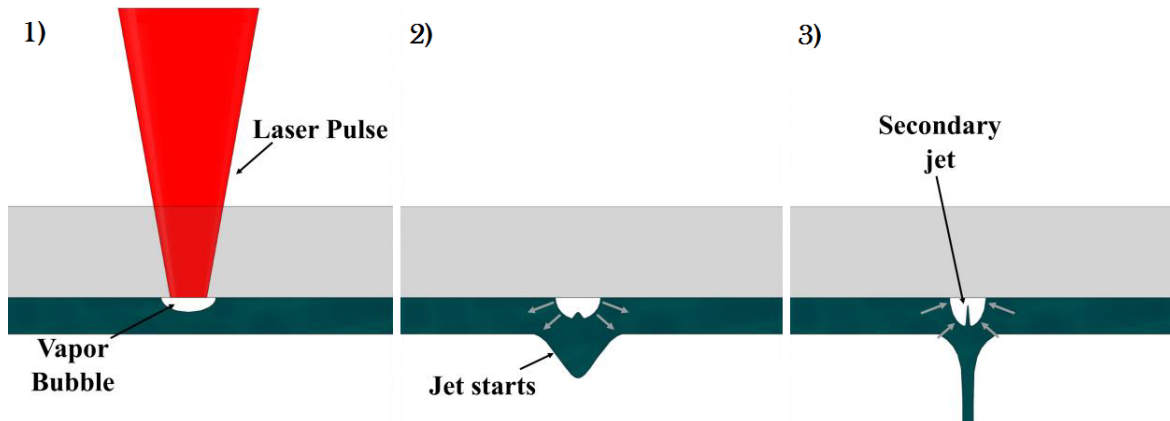


Figura 4.3: Esquema del proceso LIFT con transferencia líquida[22]

Se han observado diferentes regímenes de transferencia. A bajas fluencias del láser, la presión de la burbuja forma una protrusión sin energía suficiente y retrocede sin transferir ningún fluido. A elevadas fluencias, la presión de vapor de la burbuja es lo suficientemente grande como para vencer la tensión superficial y producir la transferencia de múltiples gotas a altas velocidad y divergencia. A fluencias intermedias, la protrusión puede superar las fuerzas viscosas y la tensión superficial y se genera un jet estable de fluido que se propaga hasta la capa aceptadora, con una velocidad entre 10 y 250 m/s. El jet continúa expandiéndose y estrechándose. Esta columna de fluido puede fragmentarse en más gotas que, después de impactar en el sustrato, pueden recombinarse en una sola gota.

Para una capa donadora y un haz de láser incidente dados, hay un volumen mínimo de fluido que es transferido para una fluencia de láser umbral. Esta fluencia y el volumen transferido asociado aumentan con el haz del láser y el espesor de la capa donadora. Debajo del umbral, el volumen depositado aumenta con la fluencia. Existe un segundo umbral a partir del cual las eyecciones se vuelven inestables y el material no se deposita en una sola gota compacta. La gota final depositada depende de las fuerzas inerciales, la tensión superficial y también de la humectabilidad y la viscosidad. Con velocidades de impacto bajas, la gota se expande en la superficie sólida, mientras que con altas velocidades la gota empieza a salpicar y a crear gotas secundarias.

La distancia del hueco entre las capas donadora y aceptadora también juega un papel importante. Si el hueco es pequeño es posible generar transferencias con el jet antes de que empiece a retraerse. Incluso, si el hueco es pequeño, la burbuja puede contactar la capa aceptadora generando voxels con un diámetro mayor y menor uniformidad que aquellas depositadas por contacto de jets. [22]

4.4. Variantes del LIFT

En el LIFT estándar, el láser interactúa con el material donante generando el impulso necesario para transferir el material. Pero esta interacción puede dañar o modificar la funcionalidad del donador. Hay muchas variantes del LIFT, cada una diferenciándose en el modo en el que el láser es absorbido y convertido en energía mecánica. Hay una variante en el que la transferencia es inversa, con la capa aceptadora transparente al láser, *laser-induced backward transfer* (LIBT); otra, en el que el fluido a transferir se encuentra en un depósito y no en una capa; y otras en las que la interacción con el fluido se produce de forma indirecta, con una capa intermedia, evitando así daños pirolíticos o fotolíticos. En esta última se encuentra el BA-LIFT (*Blister-actuated LIFT*). [22]

4.4.1. LIFT accionado con blíster (BA-LIFT)

Una película fina de polímero es usada como capa absorbente para transferir el fluido sin dañarlo. En el proceso BA-LIFT, se produce de forma rápida una burbuja de vapor que deforma el polímero y forma un blíster. Este blíster produce un flujo en el fluido que lo rodea. El gas caliente del interior se enfría y sigue atrapado en el interior del blíster. Así, el BA-LIFT permite transferir líquidos delicados sin contaminación del polímero.

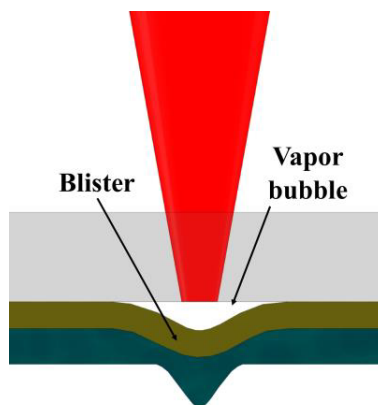


Figura 4.4: *Esquema del proceso BA-LIFT*[22]

Esta variante del LIFT es la que se ha empleado en este trabajo y que se detallará más en el capítulo 8.2.

4.5. Aplicaciones

Una de las primeras aplicaciones que se propusieron para el LIFT fue la escritura directa con tintas, imprimiendo diseños complejos con la ayuda de un sistema controlado por ordenador, sin la necesidad de usar máscaras o estampas. Es posible imprimir a altas velocidades, mayores que 1000m/s, con una resolución de 600dpi, y usando tintas a base de agua que son más económicas y menos dañinas para el medio ambiente. Pero la mayor

ventaja de la impresión LIFT es la posibilidad de imprimir una gran variedad de materiales, orgánicos e inorgánicos, sólidos o líquidos, que hace al LIFT un sistema muy flexible y aplicable en muchos campos. Así, podemos distinguir varios grupos de aplicaciones del LIFT, entre ellos: electrónica, microfabricación y bio-aplicaciones.

4.5.1. LIFT para electrónica

La posibilidad de imprimir metales de alta conductividad tiene aplicaciones directas en la industria de la electrónica. En los primeros trabajos del LIFT, se propuso imprimir líneas de cobre transferidas desde una capa de donador sólida usando un haz lineal. Este tipo de configuración, con una capa sólida de donador, se usó también para imprimir líneas de Au, contactos de Au/Sn y cables de cobre de $1\mu m$ de ancho.

En estudios posteriores, se han hecho impresiones de líneas metálicas usando, en vez de películas sólidas, tintas y pastas con diferentes propiedades reológicas y tamaños de partículas.

Para la impresión de circuitos enteros, el proceso LIFT tiene una ventaja adicional: el mismo sistema se puede usar para micromecanizar. Se puede mecanizar la muestra antes de imprimir el material conductor y obtener así circuitos planos embebidos.

Pero las posibilidades del LIFT para la electrónica van más allá de la simple impresión de líneas conductoras. Como se puede usar un rango muy amplio de materiales, es posible imprimir elementos pasivos y activos, como condensadores, inductancias o resistencias de óxidos complejos como $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ o $Y_3Fe_5O_{12}$, y dispositivos como diodos de emisión de luz orgánicos (OLED) o transistores orgánicos (OTFT).

Una aplicación particular del LIFT con un gran interés industrial y posible implantación futura, es en el área fotovoltaica. Por ejemplo, se ha propuesto usar el LIFT para crear regiones altamente dopadas en la parte posterior y anterior de células de paneles solares. Estas zonas altamente dopadas, imprimidas desde capas donadoras de Si amorfo (a-Si), reducen la resistencia en serie de las células solares. También se puede usar para imprimir las líneas metálicas que permiten extraer las cargas del dispositivo de forma similar a la impresión de líneas conductoras que se ha comentado antes. La metalización es importante en la fabricación de células solares, ya que la deposición de los contactos frontales (*fingers*) usando pastas de plata es la parte más costosa económicamente de la fabricación de células.

4.5.2. LIFT para microfabricación

La microfabricación con LIFT no se limita a estructuras en 2D; se pueden construir estructuras en 3D repitiendo el proceso de transferencia con láser en el mismo punto.

La relación de aspecto de los pilares está limitada por la adhesión entre vóxeles apilados y la distancia típica del hueco es de decenas de μm , que es menor que otros tipos de impresión 3D.

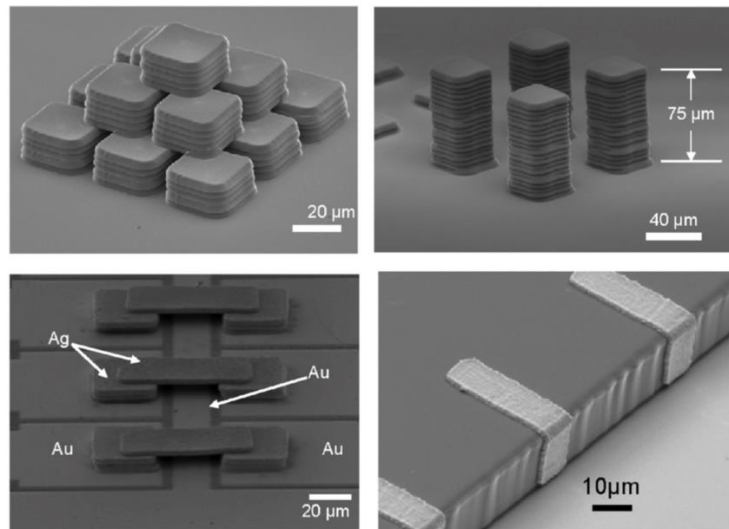


Figura 4.5: Imágenes SEM de estructuras 3D[23]

4.5.3. LIFT para aplicaciones bio

Las técnicas de escritura directa para imprimir microgotas desde una suspensión líquida tienen una aplicación directa en el campo de la biología.

El material biológico se encuentra inmerso en una matriz líquida con condiciones biocompatibles. El sustrato aceptador puede ser, por ejemplo, un vidrio cubierto de una capa biocompatible o, incluso, un ser vivo. En 2010 se consiguió depositar Nano-hidroxyapatite (un tipo de fosfato de calcio) en zonas de cráneos con defecto de 30 ratones vivos, 29 de los cuales se recuperaron después del procedimiento, sin daño por el láser (figura 4.6)[16]. Con este experimento se demostró que el proceso LIFT se puede usar para impresiones in-vivo y, en el futuro, para aplicaciones de medicina regenerativa.

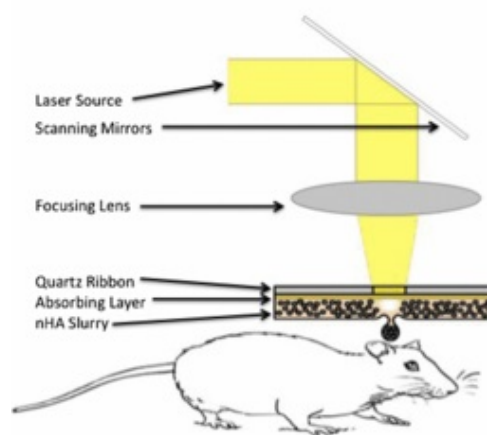


Figura 4.6: Esquema de un proceso de impresión in-vivo[16]

Un ejemplo de matriz que se puede usar para sostener células es el hidrogel, formado por polímero sintético o natural. El hidrogel ideal es el que permite la formación de estructuras 3D, sostiene las células, permite que proliferen, tiene poros de interconexión que facilitan que los nutrientes lleguen a todas las células y, además, se degrada mientras

las células generan su propia matriz extracelular (ECM). Los hidrogeles naturales más usados son el colágeno, la gelatina, el alginato de sodio, ácido hialurónico y la fibrina. Todas, menos el alginato de sodio, son parte del ECM, por lo que son una buena elección para formar estructuras, pero tienden a ser sustancias caras; mientras que el alginato de sodio es más barato. Por esta razón, el alginato de sodio es muy usado en el campo de la impresiones bio.

Otra aplicación posible es la transferencia de ADN, proteínas e incluso medicamentos.

Capítulo 5

Sistema para la medición de la tensión superficial mediante la técnica de la gota que cuelga de una aguja

5.1. Introducción

En este capítulo se describe el sistema físico y el software empleados para la medición de la tensión superficial mediante la técnica de la gota que cuelga de una aguja.

5.2. Elementos del sistema

El sistema está formado por (ver figura 5.1):

- Aguja de extremo plano y sistema dispensador para el fluido. Se ha usado una aguja de la marca Hamilton® de 500 μL y 0,71mm de diámetro en el extremo de la aguja, Model 1750 LTN SYR, Cemented NDL.
- Fuente de luz con intensidad regulable.
- Difusor para la luz.
- Cámara modelo DCC1545M de ThorLabs, 1280×1024 px, monocromática.
- Lentes de enfoque para la cámara.
- Soportes para todos los elementos anteriores.

El software para tomar las fotografías es de ThorCam y se puede descargar gratuitamente en:

https://thorlabs.de/software_pages/ViewSoftwarePage.cfm?Code=ThorCam

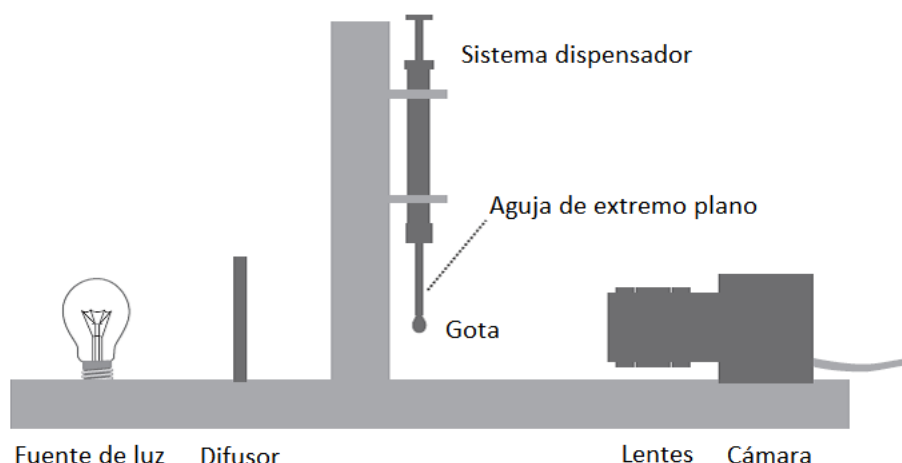


Figura 5.1: *Esquema del sistema*

El software para calcular la tensión superficial, *Open Drop*, ofrecido por Berry et al.[4] también es gratuito y se puede descargar de:

<https://sites.google.com/site/opencolloids/>

Aunque el sistema sea sencillo, hay que tener en cuenta una serie de condiciones para asegurar que la imagen tenga suficiente calidad para calcular la tensión superficial:

- * En primer lugar, la iluminación: la fuente de luz tiene que ser difusa para que no haya errores en la imagen de la periferia de la gota y, además, se debe evitar la iluminación procedente de otras fuentes.

- * En segundo lugar, la imagen obtenida por la cámara no puede estar distorsionada por efecto de las lentes.

- * Y por último, un fondo homogéneo facilita el análisis.

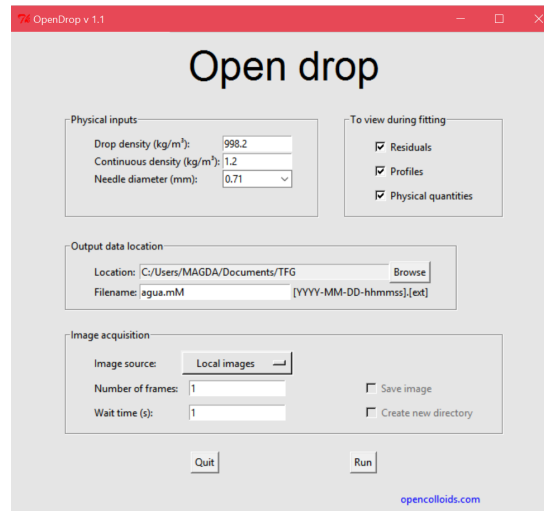
Un ejemplo de una buena imagen tomada con la cámara se encuentra en la figura 5.2b.

5.3. Software

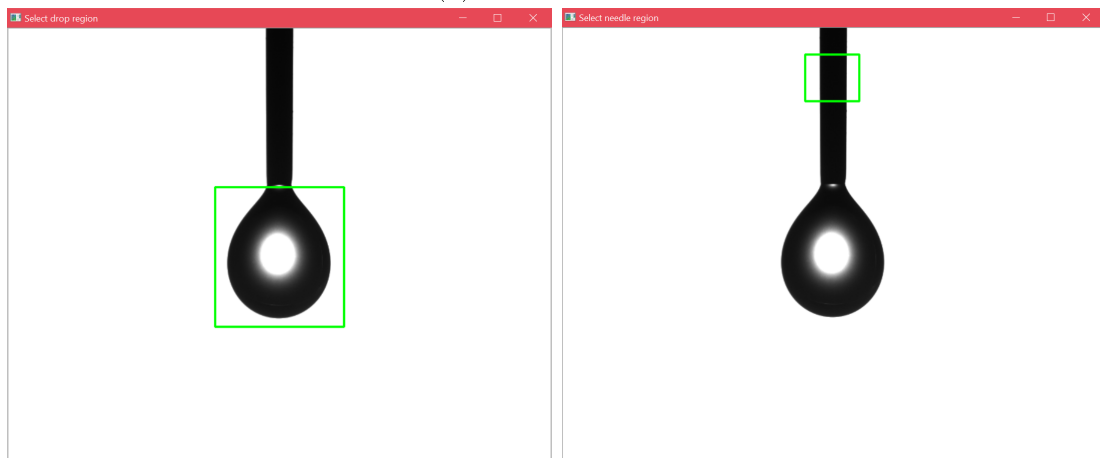
El programa de *Open Drop*[4] se usa de la siguiente manera:

1. Introducir los datos en los recuadros (ver figura 5.2a):
 - densidad del fluido a medir (*Drop density*),
 - densidad del medio que rodea a la gota, en este trabajo, el aire (se ha considerado una densidad de $1,2 \text{ kg/m}^3$, a 20°C)
 - y el diámetro de la aguja, en este trabajo es de $0,71\text{mm}$.
2. Elegir la carpeta y el nombre para el archivo donde se guardarán los datos numéricos calculados por el programa.

3. Darle a *Run* y elegir la imagen.
4. En la pantalla de *Select drop region* se selecciona la región donde está la gota (ver figura 5.2b).
5. En la pantalla de *Select needle region* se selecciona la región donde está la aguja (ver figura 5.2c).



(a) Pantalla inicial



(b) Selección del perfil de la gota

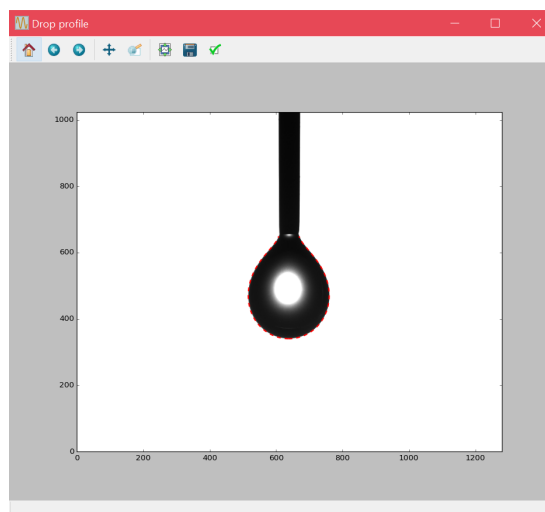
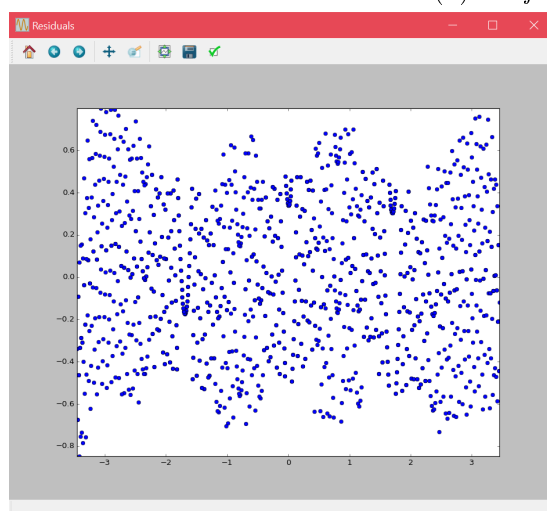
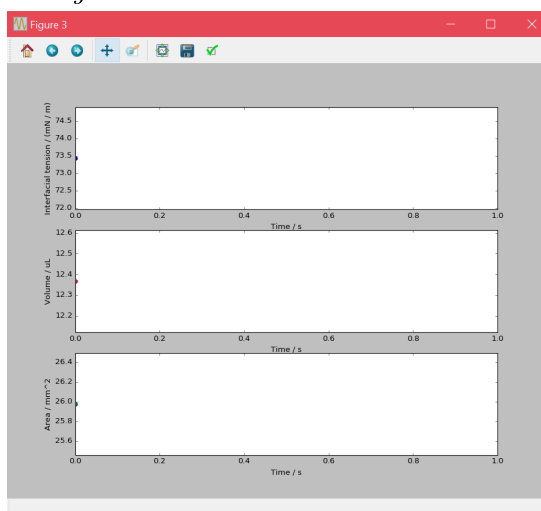
(c) Selección del perfil de la aguja

Figura 5.2: Pantallas del programa. El líquido de las imágenes es agua.

El programa da los siguientes resultados:

Tabla 5.1: Valores proporcionados por el programa para el agua.

Time (s)	IFT (mN/m)	Volume (uL)	Area (mm ²)	Worthington number
0	73.42446	12.36681	25.97595	0.73781
x-apex (px)	y-apex (px)	Apex radius (px)	Bond number	Rotation (degree)
637.28198	340.33940	116.87136	0.22695	0.00369

(a) *Perfil de la gota*(b) *Residuos*(c) *Datos*Figura 5.3: *Pantallas del programa con los resultados*

Como se puede ver en la tabla 5.1, el programa no solo da el valor de la tensión superficial o IFT (*Interfacial tension*), en mN/m , si no también el volumen en μL y el área en mm^2 de la gota, las coordenadas y el radio del ápice en píxeles, los números de Bond y de Worthington y el ángulo de inclinación de la fotografía. Además proporciona una imagen mostrando como se ha hecho el ajuste del perfil de la gota (figura 5.3a) y los residuos (figura 5.3b).

Según [4], para obtener resultados más fiables, el número de Worthington tiene que ser lo más alto posible (cercano a 0.7), esto corresponde con las imágenes de las gotas que se encuentran justo en el momento antes de desprenderse. En la figura 5.4 se puede ver una secuencia de fotografías en las que la gota va aumentando de tamaño a medida que sale de la aguja. La imagen más adecuada para introducir en el programa y calcular su tensión superficial es la última.

Hay líquidos, como el etanol, que debido a su poca tensión superficial, tienden a adherirse al exterior de la aguja a medida que sale el fluido y asciende, pudiendo dificultar la toma de la fotografía. En la figura 5.5 se puede ver como el extremo de la aguja



Figura 5.4: *Secuencia de glicerol 33 %*



Figura 5.5: *Etanol*

se encuentra en el centro de la gota, sin embargo, esto no impide calcular su tensión superficial con el programa.

Capítulo 6

Sistema de visión y experimentos con el proceso BA-LIFT

6.1. Introducción

En este capítulo se describe el sistema de visión empleado para caracterizar el proceso BA-LIFT y cómo se han realizado los experimentos.

6.2. Elementos del sistema

El sistema óptico está formado por (ver figura 6.1):

- Fuente de iluminación Nanolite KL-L con un flash de 24 ns de duración.
- Óptica de iluminación: formado por las lentes acopladas a la fuente de iluminación para focalizar mejor la luz. Son esféricas¹ de 50mm de diámetro, apertura de 0,60 y distancia focal una de $f=40\text{mm}$ y la otra, de $f=75\text{mm}$; más una superficie difusora de 1500 *grit* y unas lentes de enfoque de 2 pulgadas (50,8 mm) de diámetro y $f=75\text{mm}$.
- Óptica de enfoque de la cámara: objetivo de microscopio Long WD Mitutoyo Plan Apo de 10 aumentos con corrección a infinito, apertura de 0,28, con longitud de trabajo de 33.5mm, $f=20\text{ mm}$ y profundidad de foco de $3.6\text{ }\mu\text{m}$.
- Cámara Mightex CXE-C013-U, con resolución de $1,392 \times 1,040\text{ px}$ a color, con una equivalencia de $1\text{px} = 6,45\mu\text{m}$, tiempo de exposición desde 0,05 hasta 200.000 *ms*.

El láser empleado es de la marca Spectra-Physics® , modelo HIPPO 355QW de 355nm (luz ultravioleta), con potencia de 5W a 50kHz, con frecuencia de repetición desde 15 hasta 300kHz, con un pulso menor de 13 ns a 15kHz y con diámetro del haz de 1mm. En la figura 6.2 se pueden ver las dimensiones del láser.

¹Lentes esféricas: lentes cuya superficie es solo en parte esférica y que consiguen minimizar la aberración esférica que no se pudo evitar en las lentes esféricas.

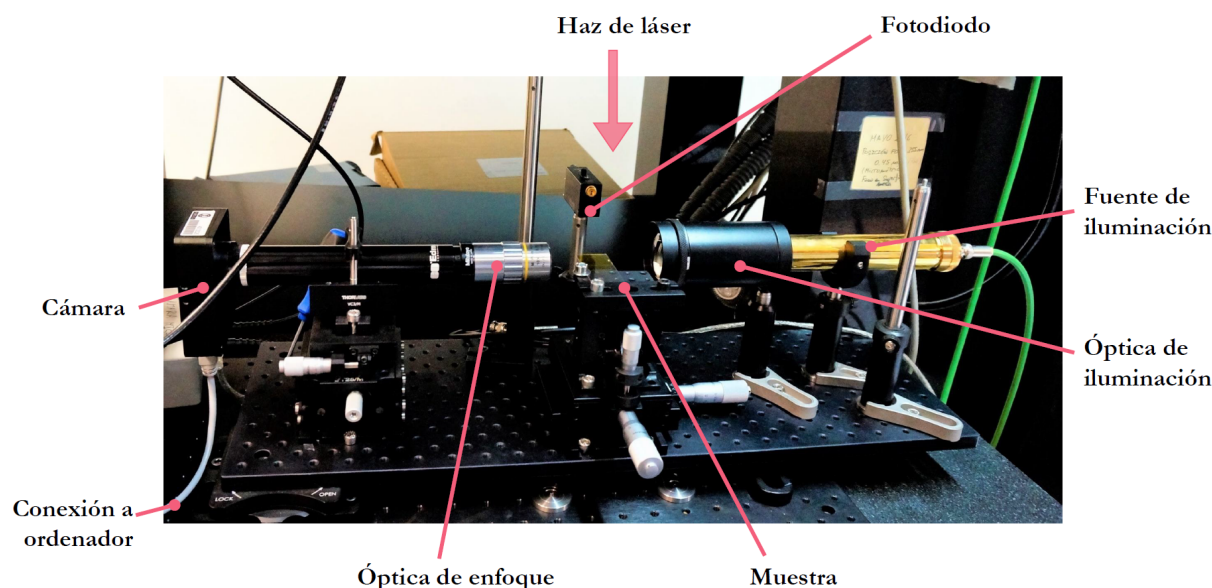


Figura 6.1: Elementos del sistema de visión

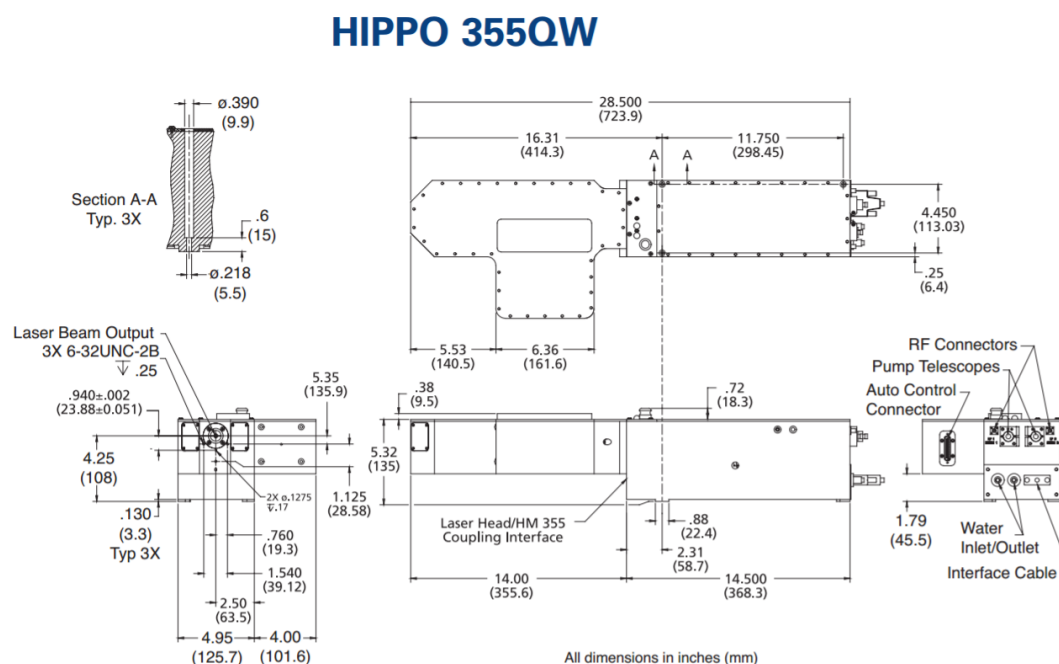


Figura 6.2: Plano del láser

Para la sincronización de las señales se han empleado un *pulse generator*, un osciloscopio y un fotodiodo.

El *pulse generator* usado es el modelo Stanford DG64, con un *trigger* de hasta 10kHz, 4 canales, con delays hasta 20000s y de resolución 5ps. El osciloscopio es un Yokogawa DL7100 de cuatro canales analógicos, de 500kHz de ancho de banda, y de hasta 1GS/s (*Giga-Samples Per Second*)

Los fluidos a estudiar (en este trabajo, dos soluciones de agua con 33 % y con 15 % en

volumen de glicerol) se depositan sobre un portaobjetos de vidrio de $0,5 \times 25 \times 75$ mm con un recubrimiento polimérico.

6.3. Configuración del sistema láser

El haz de láser tiene que incidir justo en la intercara del vidrio-polímero (ver esquema de la figura 4.4), por lo que hay que focalizar bien el láser.

El camino seguido por el haz se muestra en la figura 6.3. El haz de láser sale con una longitud de onda de 355nm (UV) y mediante espejos se hace llevar primero por un expansor, que corrige la divergencia del haz, después llega al atenuador y por último, al *Scanner*, que focaliza el haz. Este *Scanner* tiene una distancia focal de $f=250$ mm y una cintura de haz de $\omega_0 = 15\mu m$.

Para controlar la energía del láser, se usa el atenuador, que deja pasar más o menos cantidad del haz del láser según su apertura. Se controla desde el ordenador.

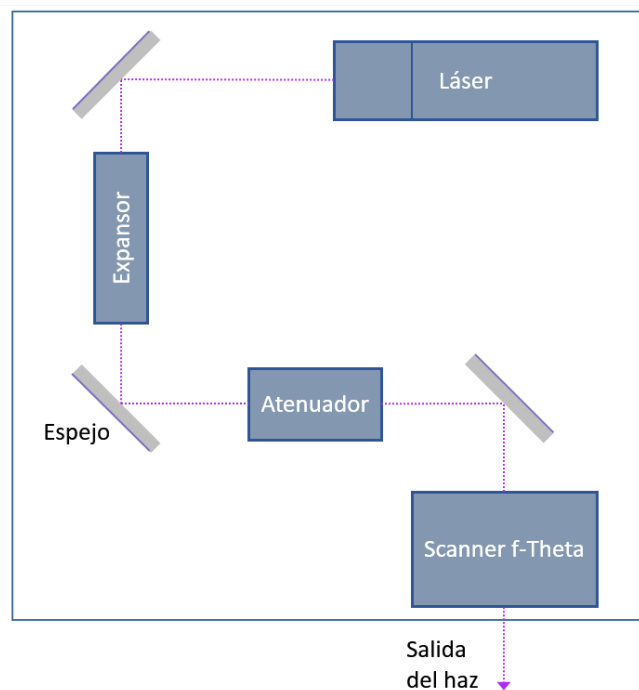


Figura 6.3: Esquema del camino seguido por el haz del láser

Se hizo una calibración de la potencia proporcionada por el láser según el % de apertura, usando un medidor de potencia de tipo termopila. Para asegurar que el haz del láser no queda enfocado justo en el medidor y que pueda ser dañado, se situó el medidor unos centímetros por encima de la zona donde estaba enfocado el haz del láser.

En la tabla 6.1 se pueden ver los resultados de dos series de mediciones. El valor final usado es la media aritmética entre los dos valores de cada %, con un error máximo del

6 %. Para obtener la energía se usa la equivalencia:

$$\frac{Energía(\mu J)}{pulso} = \frac{Potencia(mW)}{frecuenciaderepetición(kHz)}$$

con una frecuencia de 20kHz. Para valores intermedios de apertura, se usa una interpolación lineal para calcular la energía (ver figura 6.4).

Tabla 6.1: Valores medidos para la potencia del láser

%	mW(1)	mW(2)	mW(promedio)	E(μJ)
5	53	50	51.5	2.6
10	108	100	104	5.2
15	167	156	161.5	8.1
20	220	210	215	10.8
25	295	281	288	14.4
30	340	320	330	16.5
35	420	392	406	20.3
40	479	443	461	23.1
45	580	529	554.5	27.7
50	622	574	598	29.9
55	683	630	656.5	32.8
60	786	719	752.5	37.6
65	854	784	819	41
70	947	873	910	45.5
75	1016	931	973.5	48.7
80	1108	1015	1061.5	53.1
85	1201	1102	1151.5	57.6

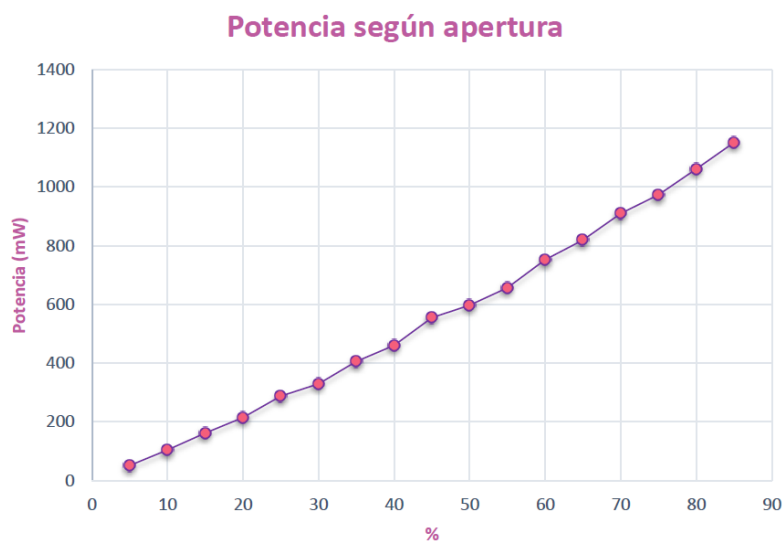


Figura 6.4: Gráfica relación potencia según apertura.

6.4. Sincronización del sistema

Para la toma de imágenes es necesario un tiempo de exposición de la cámara muy bajo, debido a las altas velocidades del proceso. La cámara empleada tiene un tiempo de exposición mínimo de $200\mu s$, demasiado alto cómo para poder ver con detalle el proceso². Es por eso que se usa una fuente de luz estroboscópica para iluminar el proceso en una fracción de ese tiempo y obtener así un tiempo de exposición efectivo mucho menor. Es decir, el proceso de captación de luz por parte de la cámara para realizar la fotografía se divide en tres partes: una parte en la que el sistema está iluminado (tiempo de exposición efectivo) y dos partes en las que el sistema no está iluminado y, por tanto, lo que suceda en estos momentos no afectarán a la fotografía final.

Para generar las señales de activación de la cámara, el láser y la lámpara se emplea un generador de pulsos o *pulse generator*. Debido a que hay una serie de retardos (delays) no controlables y aleatorios en el láser y la lámpara (inferiores a $5\mu s$), los tiempos no serán exactamente los que se programan. Es por eso que hay que monitorizar en un osciloscopio las señales reales del láser, la lámpara y la cámara, además de usar un fotodiodo para saber el delay real entre el pulso láser y el flash de la lámpara.

El proceso es el siguiente (ver figuras 6.5 y 6.6):

1. La señal de activación de la cámara (EF) se produce en el pulse generator.
2. Un tiempo después se activa la cámara (STROBE- OUT).
3. La señal de activación del láser (AB) se produce en el pulse generator.
4. Un tiempo después se activa el láser. Esta señal (TRIG1-OUT) se observa en el osciloscopio.
5. Se genera la señal de activación la lámpara (CD)
6. Un tiempo después se activa la lámpara. Esta señal (TTL-OUT) se observa en el osciloscopio.
7. El delay entre el láser (STROBE-OUT) y el flash (CD) lo mide el fotodiodo y se observa en el osciloscopio.

Por tanto, el tiempo real de las fotografías realizadas (tomando como origen de tiempos el momento en que se activa el láser) será:

$$t_{programado} + t_{fotodiodo} - t_{delay-laser}$$

es decir:

$$t_{AB} + t_{fotodiodo} - t_{TRIG1-OUT}$$

²Se podría emplear una cámara de alta velocidad, pero es una alternativa mucho más costosa económicamente.

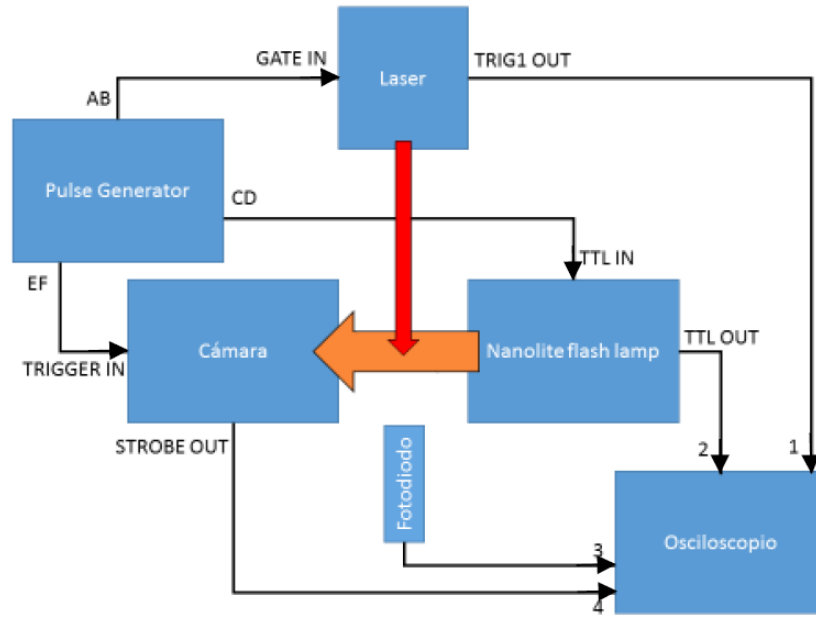


Figura 6.5: Esquema de las señales del sistema

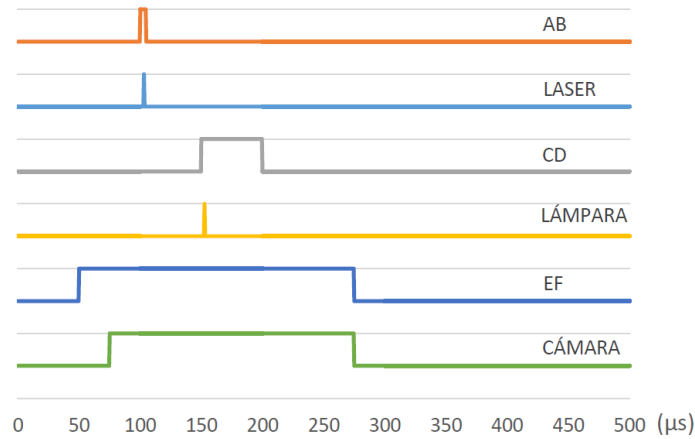


Figura 6.6: Gráfica temporal con las señales del sistema

El delay del láser es de $624,75 \pm 4,08$ ns y, el de la lámpara, de $2,626 \pm 0,18$ μs (resultados obtenidos a partir de los tiempos anotados en los experimentos; ver figuras 6.7 y 6.8). Por tanto, el tiempo real de la imágenes será:

$$t_{programado} + 2,626 - 0,625 \simeq t_{programado} + 2\mu s \quad (6.1)$$

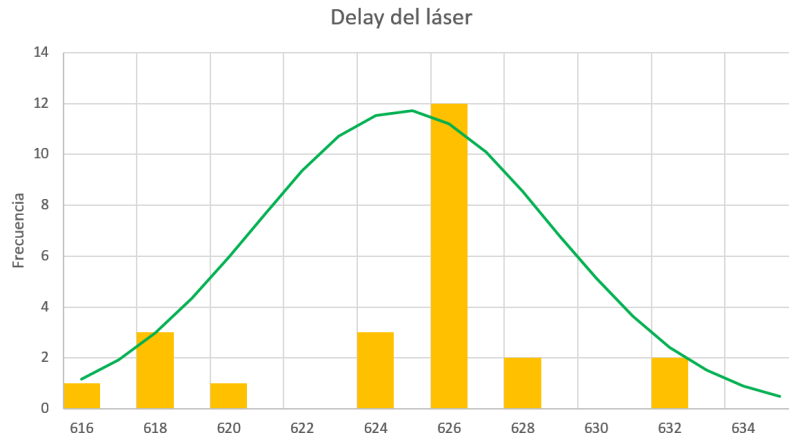


Figura 6.7: *Histograma con las mediciones del delay del láser y una distribución normal centrada en la media (624,75) y de $\sigma = 4,08$.*

6.5. Procedimiento para la toma de imágenes del proceso BA-LIFT

Los experimentos consisten en lo siguiente:

1. Depositar la muestra en la superficie preparada para ello, con dos tornillos y sus arandelas para sujetarlo. Hay que colocarlo con la ranura que contiene el líquido hacia abajo.
2. Programar en el *pulse generator* el tiempo en el que queremos obtener la fotografía, teniendo en cuenta que habrá un delay de $2\mu s$ según (1.1). Se han programado tiempos desde $0,5\mu s$ hasta $100\mu s$.
3. Activar el sistema desde el ordenador.
4. Guardar la imagen que se obtiene en el ordenador (el programa lo hace automáticamente). El programa empleado ha sido el proporcionado por el fabricante Mightex.
5. Anotar el tiempo mostrado en el osciloscopio.
6. Mover horizontalmente la superficie sobre la que se encuentra la muestra ($1mm$ por ejemplo) y repetir los pasos anteriores. Las series de disparos se realizaron en la zona central y en filas perpendiculares a la ranura de la muestra, ya que el líquido forma un menisco que hace que en los bordes haya diferente cantidad de líquido que en la zona central.
7. Cambiar la muestra después de unos minutos .

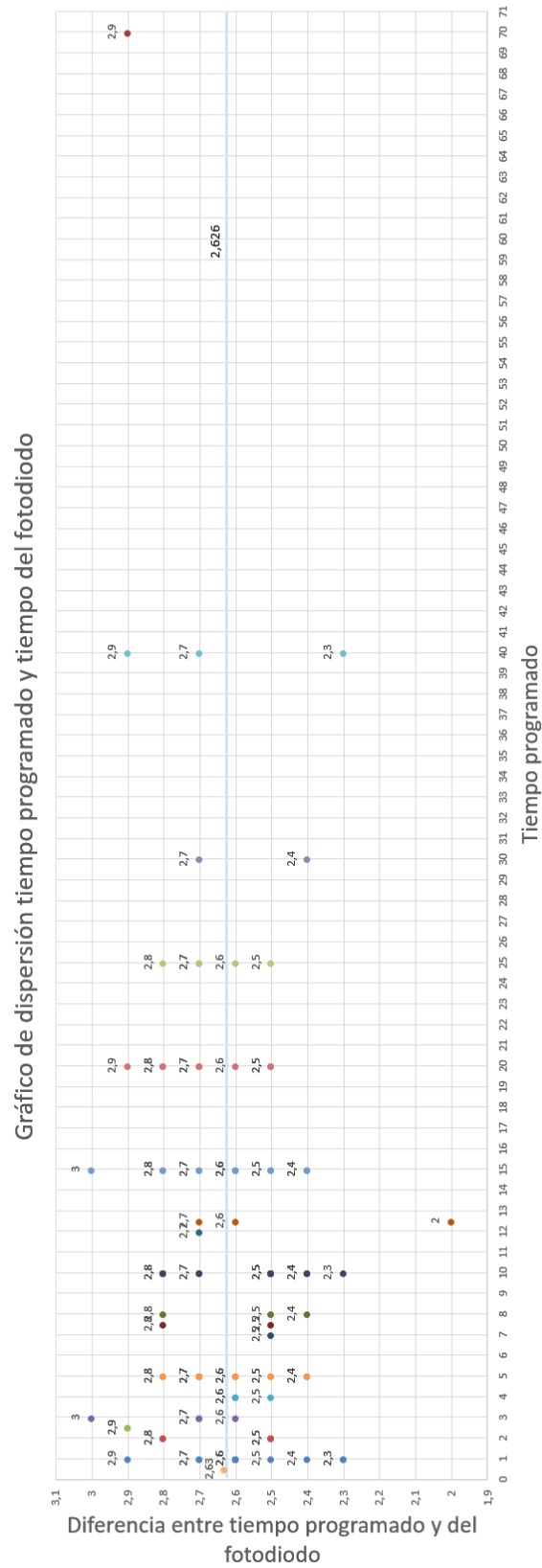


Figura 6.8: Gráfico de dispersión tiempo programado y tiempo del fotodiodo

Capítulo 7

Resultados y discusión: medición de la tensión superficial

7.1. Introducción

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos al medir la tensión superficial de los siguientes líquidos, usando el método de la gota que cuelga de una aguja: agua, etanol, glicerol 0,15 %(v) y 0,33 %(v), alginato 1 %(m) y 2 %(m). Los resultados que se muestran en las tablas son los proporcionados por el programa; el resultado final es la media de estas medidas y redondeado, cogiendo solo dos decimales.

También se compararán con los valores teóricos obtenidos de otras fuentes. Y, además, se mostrará, de cada líquido, una de las fotografías que se han analizado.

7.2. Agua

Tabla 7.1: Valores medidos para el agua

Imagen	Tensión superficial (mN/m)	Número de Worthington	Número de Bond
1	73,30502	0,59145	0,20162
2	72,83108	0,61948	0,20754
3	70,38008	0,66126	0,21674
4	71,51101	0,62453	0,20926
5	72,06702	0,55517	0,19565
6	72,27511	0,59574	0,20353
7	71,85776	0,56729	0,19817
8	72,63460	0,68261	0,21876
9	72,36317	0,73217	0,22749
10	71,97908	0,63229	0,21033

El valor de la tensión superficial para el agua en la literatura es de 72.75 ± 0.36 [26] o de $72,68 \pm 0,18$ mN/m [4], ambos a 20°C. En este trabajo, se ha obtenido que el valor

de la tensión superficial es de $72,12 \pm 0,25$ mN/m, por tanto, el error sería de 0,77 % o 0,87 %, respectivamente.

Como ejemplo, en la figura 7.1a se puede ver una fotografía que se corresponde con la imagen 9 de la tabla 7.1.

7.3. Etanol

Tabla 7.2: Valores medidos para el etanol

Imagen	Tensión superficial (mN/m)	Número de Worthington	Número de Bond
1	22,05975	0,81754	0,30637
2	22,81841	0,77767	0,29712
3	22,96251	0,78474	0,29630
4	22,46639	0,76611	0,29658
5	22,36039	0,78058	0,29829
6	23,01127	0,78584	0,29717
7	21,65370	0,79323	0,30307
8	22,15735	0,84263	0,30950
9	21,20975	0,80343	0,30543
10	19,71602	0,81652	0,31400
11	23,00217	0,79074	0,29824
12	22,75260	0,78654	0,29788
13	22,49176	0,78179	0,29845

El valor de la tensión superficial para el etanol en otros trabajos es de 22.31 mN/m[27]. En este trabajo se ha obtenido que el valor de la tensión superficial es de $22,20 \pm 0,26$ mN/m, por tanto, el error sería de 0,47 %. Como ejemplo, en la imagen 7.1b se puede ver una fotografía que se corresponde con la imagen 1 de la tabla 7.2.

7.4. Glicerol 0,15 %

El valor de la tensión superficial para el glicerol 0,15 % en otros trabajos es de 71,85 mN/m[24]. En este trabajo se ha obtenido que el valor de la tensión superficial es de $71,95 \pm 0,27$ mN/m, por tanto, el error sería de 0,136 %.

Como ejemplo, en la figura 7.1c se puede ver una fotografía que se corresponde con la imagen 10 de la tabla 7.3.

7.5. Glicerol 0,33 %

El valor de la tensión superficial para el 0,33 % en otros trabajos es de 70,1105 mN/m[24]. En este trabajo se ha obtenido que el valor de la tensión superficial es de

Tabla 7.3: Valores medidos para el glicerol 0,15 %

Imagen	Tensión superficial (mN/m)	Número de Worthington	Número de Bond
1	72,03019	0,72191	0,22811
2	71,67569	0,69604	0,22394
3	73,70565	0,59518	0,20428
4	72,33365	0,65700	0,21659
5	72,51740	0,62523	0,21076
6	70,50420	0,66623	0,21986
7	72,68474	0,68809	0,22165
8	71,95228	0,65140	0,21595
9	71,48623	0,57820	0,20263
10	70,82012	0,73453	0,23104
11	71,71100	0,72158	0,22813

Tabla 7.4: Valores medidos para el glicerol 0,33 %

Imagen	Tensión superficial (mN/m)	Número de Worthington	Número de Bond
1	68,65344	0,67252	0,22510
2	69,41568	0,66454	0,22338
3	70,45622	0,64702	0,21916
4	69,87800	0,66026	0,22194
5	70,27767	0,58031	0,20683
6	70,50125	0,64642	0,21892
7	70,32942	0,62377	0,21525
8	69,98533	0,67763	0,22508
9	70,82346	0,66269	0,22156
10	69,92985	0,66605	0,22302
11	69,43560	0,71433	0,23189

69,97 \pm 0,19 mN/m, por tanto, el error sería de 0,198 %.

Como ejemplo, en la figura 7.1d se puede ver una fotografía que se corresponde con la imagen 11 de la tabla 7.4.

7.6. Alginato 1 %

El valor de la tensión superficial para el alginato 1 % en otros trabajos es de 73,2 mN/m usando el método del peso de la gota [11] o 60,9 usando el método de la placa de Wilhelmy[25] . En este trabajo se ha obtenido que el valor de la tensión superficial es de 72,83 \pm 0,24 mN/m.

Como ejemplo, en la figura 7.1e se puede ver una fotografía que se corresponde con la imagen 12 de la tabla 7.5.

Tabla 7.5: Valores medidos para el alginato 1 %

Imagen	Tensión superficial (mN/m)	Número de Worthington	Número de Bond
0	74,48509	0,69144	0,21920
1	72,32728	0,68339	0,21973
2	73,45783	0,68702	0,21932
3	72,61342	0,72580	0,22648
4	74,30913	0,74255	0,22778
5	72,83763	0,62494	0,20879
6	71,87232	0,64789	0,21362
7	72,94310	0,65993	0,21519
8	73,63248	0,70908	0,22298
9	73,72658	0,72156	0,22496
10	73,57368	0,68155	0,21820
11	71,53727	0,64951	0,21443
12	72,68464	0,74716	0,22984
13	71,83005	0,65784	0,21558
14	71,32897	0,63858	0,21258
15	72,15411	0,65977	0,21568

7.7. Alginato 2 %

Tabla 7.6: Valores medidos para el alginato 2 %

Imagen	Tensión superficial (mN/m)	Número de Worthington	Número de Bond
0	74,700660	0,639900	0,210760
1	72,361300	0,674140	0,219060
2	72,765590	0,709520	0,224530
3	73,648370	0,639220	0,211790
4	73,805560	0,686750	0,219880
5	72,601760	0,717440	0,226210
6	74,417790	0,741010	0,228630
7	72,555650	0,721640	0,227280
8	71,126150	0,756230	0,234210
9	72,117770	0,700500	0,223590
10	73,395370	0,749670	0,230810
11	73,860040	0,752530	0,230980
12	72,206850	0,732450	0,228930
13	72,314610	0,670660	0,218310
14	74,380650	0,725110	0,225820
15	72,121490	0,728210	0,228130

El valor de la tensión superficial para el alginato 2 % en otros trabajos es de 56,0 mN/m, usando el método del anillo de Nouy [6] , 75,7 mN/m usando el método del peso de la gota [11] o 62,0 mN/m, usando el método de la placa de Wilhelmy[25] . En este trabajo se ha obtenido que el valor de la tensión superficial es de $73,02 \pm 0,26$ mN/m.

Como ejemplo, en la figura 7.1f se puede ver una fotografía que se corresponde con la imagen 8 de la tabla 7.6.

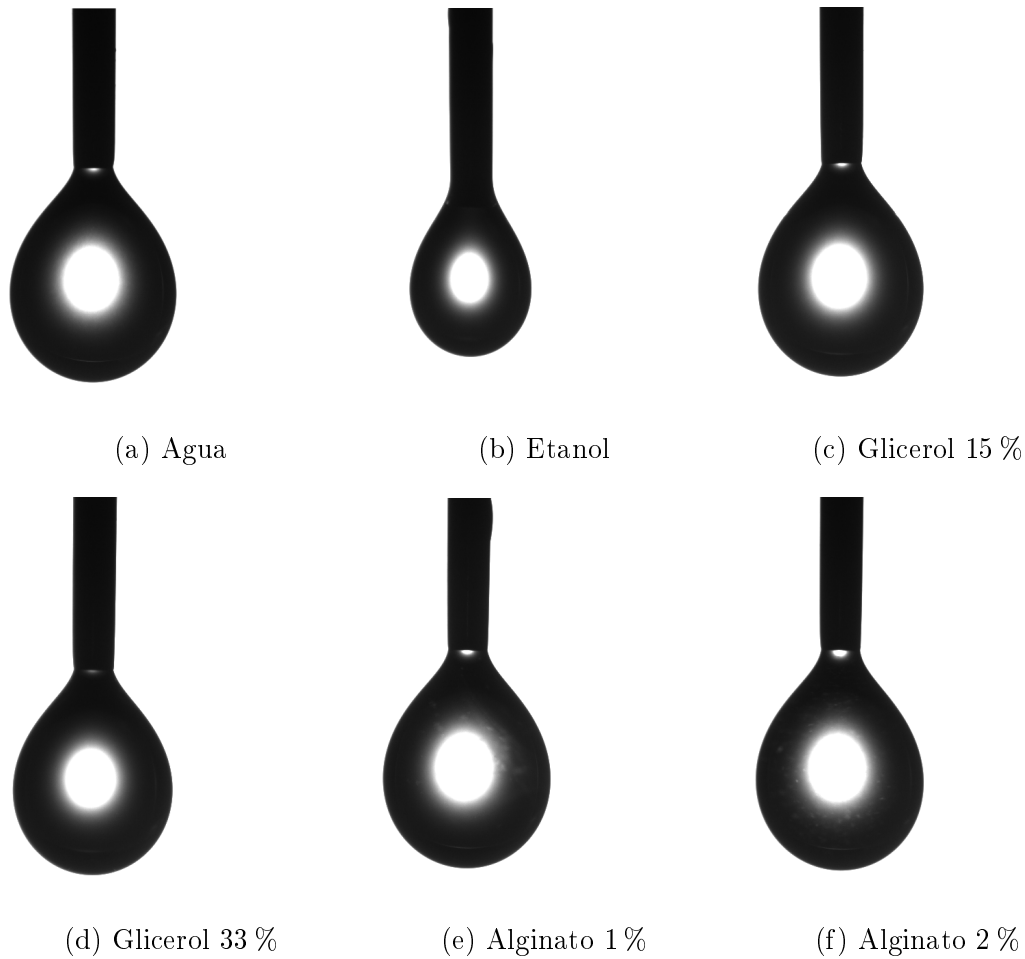


Figura 7.1: Imágenes tomadas durante el proceso de medición de la tensión superficial para distintos líquidos.

7.8. Conclusiones

En la tabla 8.6 se puede ver un resumen con los valores medios de la tensión superficial de los distintos líquidos analizados comparados con los valores teóricos encontrados en la literatura.

Tabla 7.7: Resumen de valores medios

	Agua	Etanol	Glicerol 15 %	Glicerol 33 %	Alginato 1 %	Alginato 2 %
Valor medio	72,120	22,205	71,947	69,971	72,832	73,024
\pm	0,799	0,923	0,884	0,617	0,964	1,025
Valor de bibliografía	72,68 [4]	22,31 [27]	71,85 [24]	70,11 [24]	73,2 [11]	75,7 [11]
Error (%)	0,77	0,47	0,14	0,2	0,50	3,5

Como se puede ver, los errores respecto a los datos de los líquidos comunes (agua, etanol, soluciones de glicerol) encontrados en la literatura son bajos, y por tanto, el sistema es apto para calcular la tensión superficial de otros fluidos.

En la literatura, como se ha mencionado antes, los valores de las tensiones superficiales de las soluciones de alginato de sodio son muy variados. Esto es debido a que el alginato es un fluido muy viscoso, entre 20 y 400cP [1] y, además, es no Newtoniano, por lo que sus propiedades dependen del método que se use para calcularlas.

Como este fluido se quiere utilizar para aplicaciones en BA-LIFT, en el que se tiene que formar una jet o una gota de líquido, tomaremos como referencia los métodos de medición de tensión superficial en los que se estudia la formación de una gota, como la técnica del peso de la gota o, como en este trabajo, la técnica de la gota que cuelga de una aguja. Y, por tanto, se pueden dar por válidos los valores para las soluciones de alginato de la tabla 8.6.

Capítulo 8

Resultados y discusión: sistema de visión y parametrización del proceso BA-LIFT

8.1. Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las fotografías tomadas del proceso BA-LIFT. Se muestran las imágenes y las medidas realizadas en algunas de ellas para calcular los números de Reynolds y de Weber. Con esos números se ha construido un mapa de imprimibilidad.

8.2. Proceso BA-LIFT

Gracias a las imágenes obtenidas se ha podido comprender con más profundidad el proceso de formación y transferencia del jet y de las gotas en el BA-LIFT.

Se ha observado que en la primera etapa del proceso BA-LIFT, cuando el láser incide sobre la capa de polímero, se forma rápidamente una burbuja de vapor que deforma el polímero y causa la aparición de un blíster. Este blíster produce diferentes regímenes de transferencia según la fluencia del láser. En las imágenes de este trabajo, que se han obtenido con energías desde $9,2\mu J$ hasta $37,6\mu J$, se ha observado que en la mayoría de los casos se produce un jet que se acaba rompiendo dando lugar a jets secundarios o gotas. El momento en el que el jet se rompe se llama *pinch-off*.

En las figuras 8.1, 8.2 y 8.3 se muestran secuencias obtenidas experimentalmente con diferentes energías, para el glicerol de 15 % en volumen.

En los tres procesos el jet tiene la misma forma: un jet más grueso que acaba estrechándose por la zona media dando lugar a una gran gota y otro jet más fino que se va desprendiendo del anterior.

En la figura 8.1, perteneciente a los experimentos realizados con $15,2\mu J$ de energía

del láser, se observa como el blíster produce una protusión, hasta $t=12\mu s$ y, después, esta protusión comienza a empujar al fluido ($t=18\mu s$). A medida que se va estrechando la parte superior, se forma un jet que se alarga y se estrecha en la zona media hasta que rompe en $t=42\mu s$.

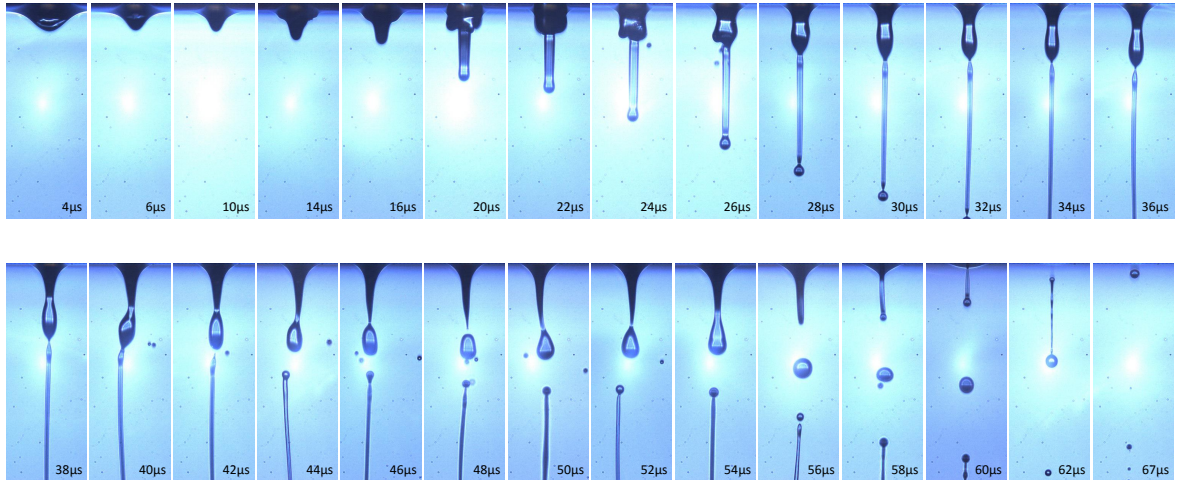


Figura 8.1: *Secuencia para el glicerol 15 % con $15,2\mu J$*

Con $20,3\mu J$ (figura 8.2) el desprendimiento del jet y de las gotas se produce más tarde, en $t=52\mu s$. Con $23,1\mu J$ (figura 8.3) se rompe el jet aún más tarde, a $t>92\mu s$.

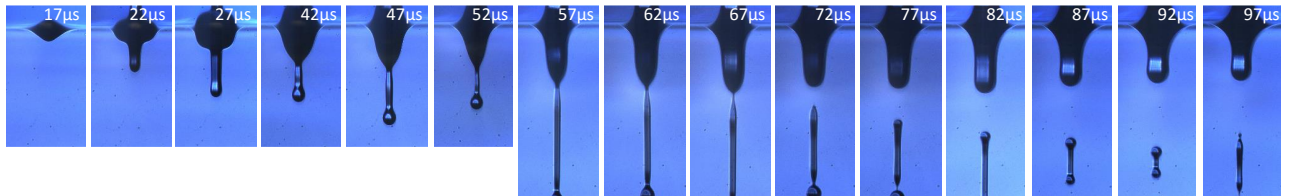


Figura 8.2: *Glicerol 15 % con $20,3\mu J$*

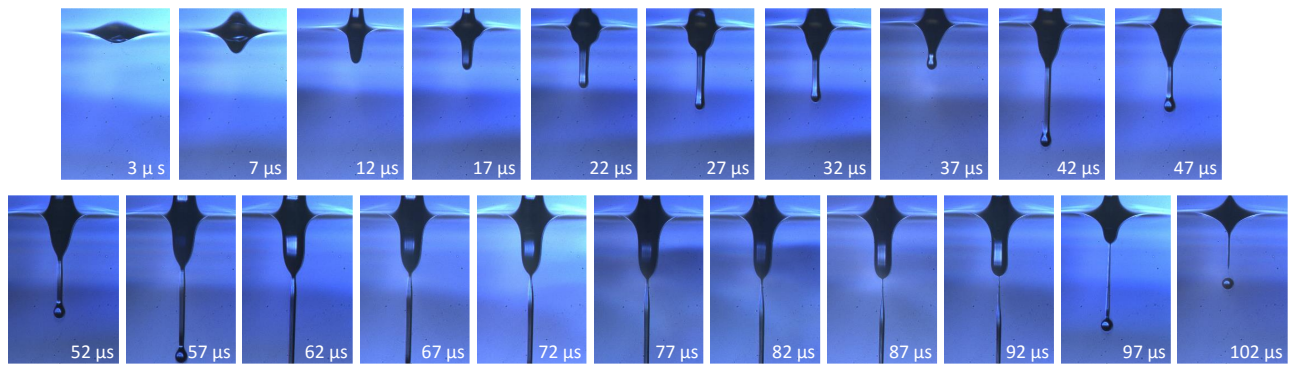


Figura 8.3: *Glicerol 15 % con 23,1μJ*

8.2.1. Influencia del espesor de la capa de fluido

El espesor de la capa de fluido influye mucho a la hora de producirse la protusión debida a la expansión del blíster. Si hay más volumen de líquido, costará más moverlo, el proceso comenzará más tarde y, por tanto, la dinámica será diferente. El espesor puede cambiar entre experimentos debido a que el fluido no se distribuye de forma uniforme en el sustrato, porque se va evaporando a lo largo del proceso o porque, como en este trabajo, el volumen depositado en las muestras se ha realizado de forma manual. Por tanto, no se ha podido garantizar un mismo espesor en todas las muestras, por lo que a la hora de comparar, se han intentado elegir imágenes correspondientes a volúmenes parecidos, ya sea, pertenecientes a experimentos realizados en la misma zona de una misma muestra, o fotografía en las que se observan formas parecidas.

En las figuras 8.5, 8.4, 8.6 y 8.7 se puede ver una comparativa entre diferentes fotografías para mismos tiempos pero diferentes experimentos y, por tanto, diferentes condiciones. En algunas de ellas se puede ver una franja superior oscura, que aparece cuando el espesor de la capa de fluido es relativamente grueso.

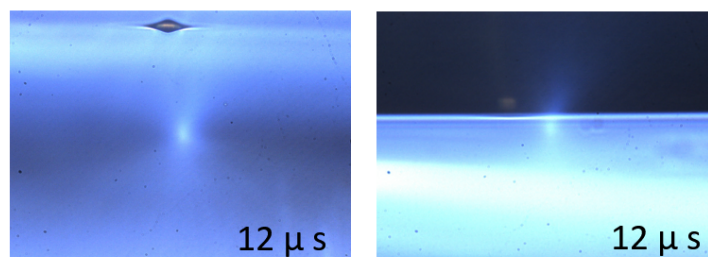


Figura 8.4: *Glicerol 33 % con 23,1μJ. Mismos tiempos y diferentes resultados*

Se puede ver que en la figura 8.4 , en la imagen de la derecha, hay tanto líquido que ni siquiera se puede observar una protusión, como si ocurre en la de la izquierda. En la

figura 8.5 se observa que para un espesor menor, ya se ha formado un pequeño jet a los $7\ \mu s$, no como en las imágenes de la derecha, que solo han producido una protusión.

En las figuras 8.6, 8.7 se observa que cuando el espesor es más pequeño, el jet principal es más fino y uniforme.

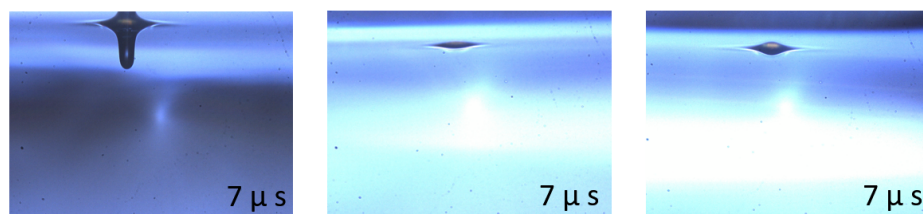


Figura 8.5: *Glicerol 33 % con $29,9\mu J$. Mismos tiempos y diferentes resultados*

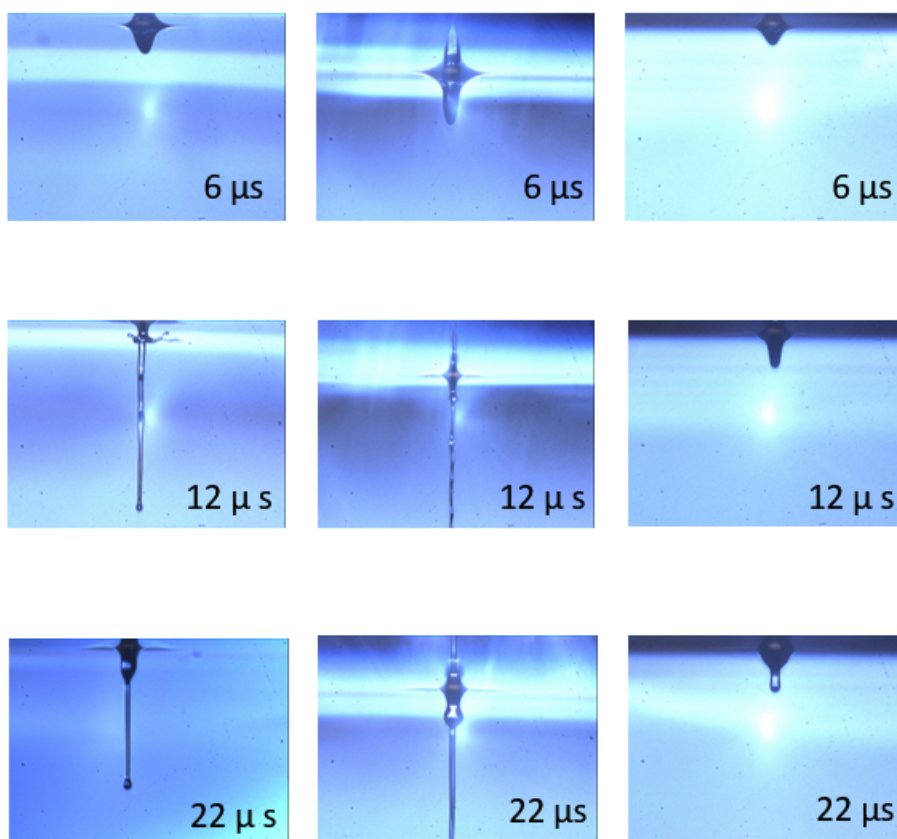


Figura 8.6: *Glicerol 15 % con $16,5\mu J$. Mismos tiempos y diferentes resultados*

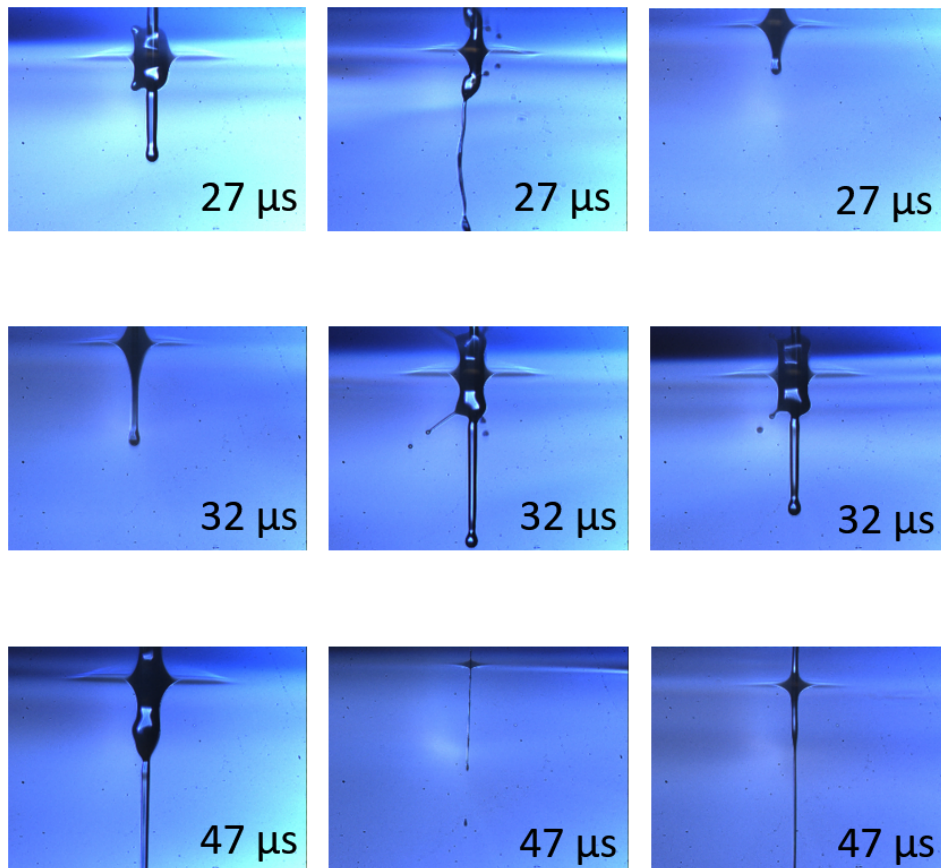


Figura 8.7: *Glicerol 15 % con 20,3μJ. Mismos tiempos y diferentes resultados*

8.2.2. Influencia de la energía del láser

En la figura 8.8 se puede se puede ver una comparativa para el mismo tiempo ($t=32\mu s$), pero con distintas fluencias.

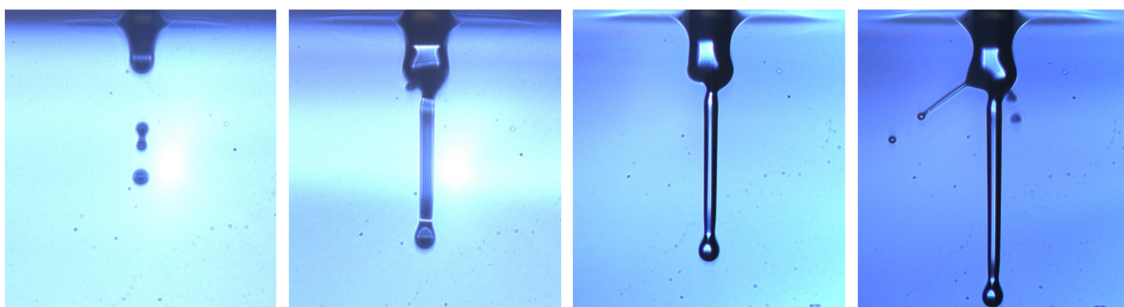


Figura 8.8: *Glicerol 15 % con 9,5μJ, 14,4μJ, 16,5μJ y 20,3μJ*

Se observa que, cuanta más energía del láser, más avanza el jet antes de romperse. Esto se debe a que, cuanta más fluencia de láser, más energía tiene el fluido para superar las fuerzas viscosas y superficiales que frenan su avance.

8.2.3. Concentración de glicerol

En las imágenes obtenidas para el glicerol 33 % no se ha observado la tendencia a formar un jet con una zona más grande como el glicerol 15 %. Las diferencias de comportamiento se deben a que el glicerol 33 % es más viscoso y tiene menos tensión superficial, por lo que opone menos resistencia a formar el jet y este es, por tanto, más uniforme.

8.3. Comparación con las simulaciones

En la figura 8.9 se pueden ver dos simulaciones [5] [28] para un líquido de $\rho = 1030 \text{ kg/m}^3$, $\mu = 1,7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ y $\gamma = 40,79 \text{ mN/m}$ con una energía menor a la empleada en este trabajo. Aquí se observa que el proceso es parecido al visto en las imágenes experimentales (el jet va formando una gota en su extremo que al final se desprende dando lugar a gotas y jets desprendidos) pero, como la tensión superficial es menor, se observa un jet mas fino, como se ha comentado para el glicerol 33 % (sección 8.2.3); y, como la energía aplicada es menor, el momento de pinch-off, se produce en un tiempo menor al observado en los experimentos, como se ha comentado en 8.2.2.

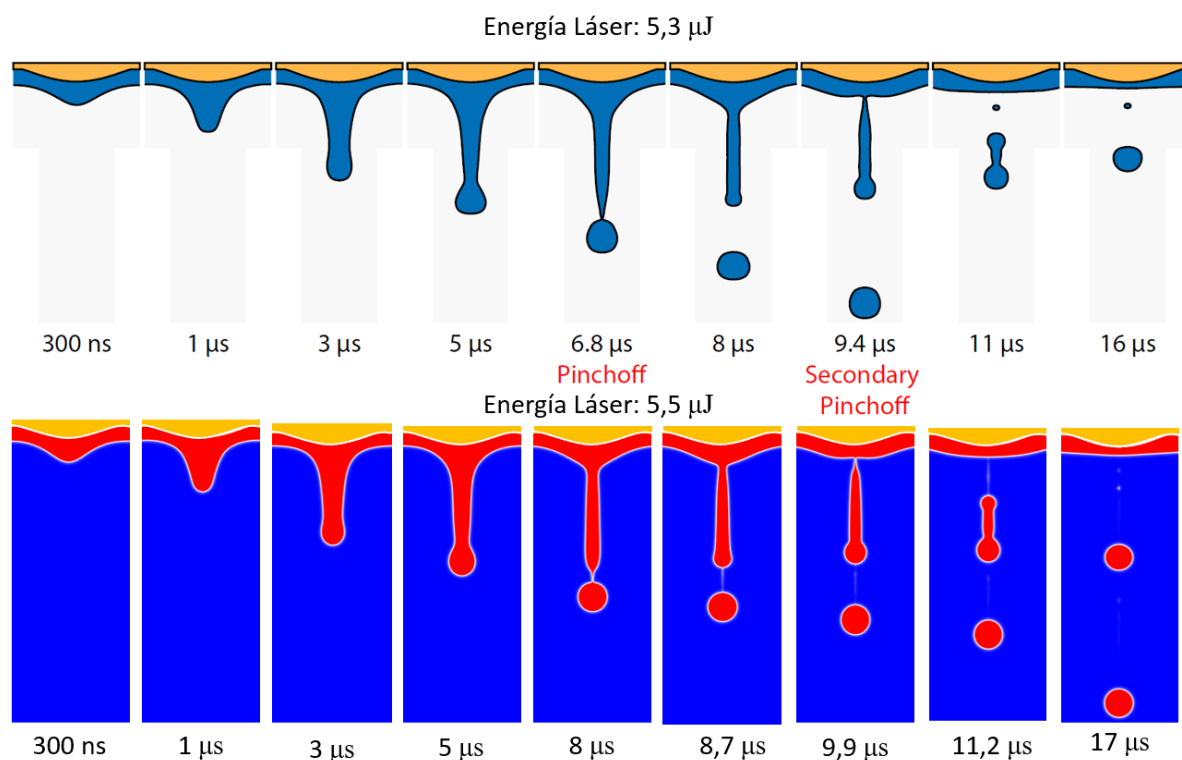


Figura 8.9: Secuencias obtenidas en simulaciones para un fluido con $\rho = 1030 \text{ kg/m}^3$, $\mu = 1,7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ y $\gamma = 40,79 \text{ mN/m}$, con $5,3 \text{ μJ}$ [5] y $5,5 \text{ μJ}$ [28]

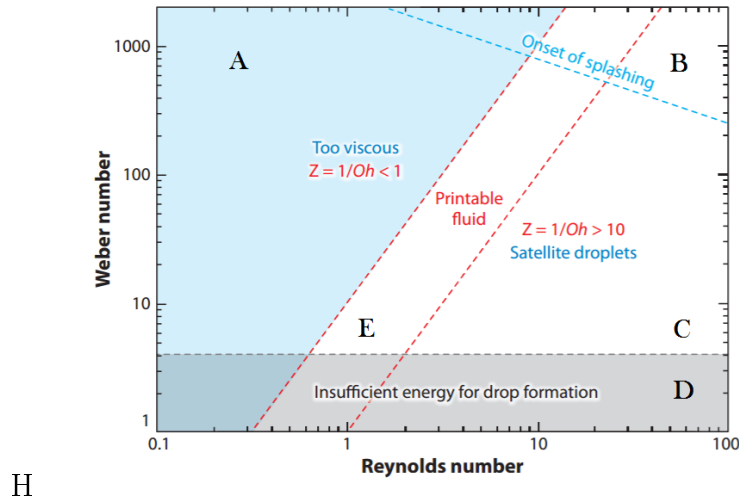


Figura 8.10: Mapa de imprimibilidad según [8]

8.4. Mapa de imprimibilidad

El mapa de imprimibilidad sirve para identificar si un líquido, bajo ciertas condiciones, es apto para un proceso de impresión láser.

Se construye con los números adimensionales de Reynolds y Weber, que se calculan a partir de los valores de las propiedades de los fluidos como la densidad, ρ , viscosidad, μ , y tensión superficial, γ , y condiciones del proceso, como velocidad, v , y dimensión característica del jet, d , según las ecuaciones ((2.9)) y ((2.10)):

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu}$$

$$We = \frac{\rho v^2 d}{\gamma}$$

En la figura 8.10 se muestra el diagrama obtenido por Brian Derby para la impresión de fluidos mediante inyector de tinta DOD (*drop-on-demand*), en el que se representa el número de Reynolds frente al número de Weber de la tinta [8].

En la gráfica, se observan cinco zonas fundamentales:

- (A) Una zona donde el fluido es demasiado viscoso como para producirse la transferencia;
- (B) una zona en la que el líquido al impactar contra el sustrato produce salpicaduras;
- (C) una zona donde se forman gotas satélites alrededor del jet principal;
- (D) una zona donde no existe suficiente energía como para superar la tensión superficial y formar una gota;
- (E) y la zona donde el fluido tiene las condiciones adecuadas para una correcta im-

presión.

Las franjas laterales vienen determinadas por el número de Ohnesorge ((2.11)), que relaciona las propiedades físicas del líquido y el tamaño del jet o la gota:

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\mu}{\sqrt{\rho\gamma d}}$$

Este tipo de mapa se puede realizar también para el sistema BA-LIFT, teniendo en cuenta que hay que modificar ligeramente las fronteras que separan las distintas zonas, por la diferente naturaleza del accionamiento del proceso de transferencia. En la figura 8.10 se ve que los rangos laterales vienen definidos por $1 < Z < 10$; en otro artículos se propone $1 < Z < 14$ [14] para impresiones DOD. Las simulaciones llevadas a cabo en trabajos anteriores[28] en el Centro Láser de la UPM, proponen para el proceso BA-LIFT, unos rangos de $4 < Z < 12$ (ver figura 8.11).

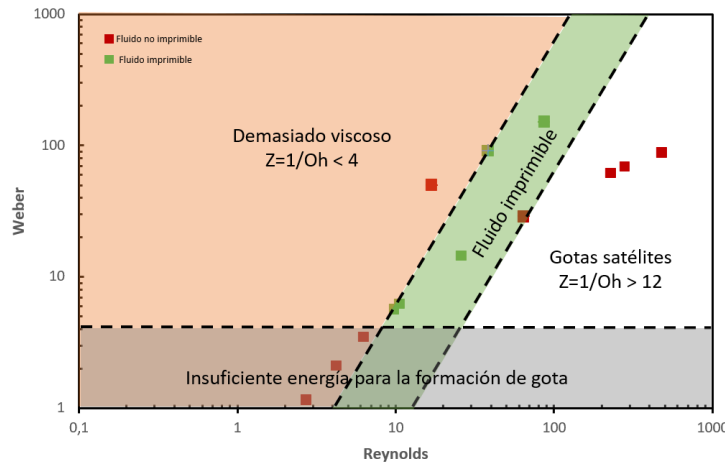


Figura 8.11: Mapa de imprimibilidad según[28]

La zona inferior, que marca la región en la que la energía es insuficiente para producir una gota de fluido, viene determinada por la condición de $We > 4$, que proviene de la necesidad de la gota de superar la tensión superficial que hay en el extremo de la boquilla en los procesos de impresión DOD[8].

La zona superior, en la que las gotas producen salpicadura al impactar contra el sustrato, viene dada por la relación $OhRe^{5/4} = 50$ [8].

Los fluidos utilizados, las dos soluciones de agua con glicerol al 15 % y 33 % en volumen, tienen los siguientes valores:

Para el glicerol 15 %:

$$\triangleright \rho = 1037,9 \frac{kg}{m^3} [24]$$

$$\triangleright \mu = 1,76cP = 1,76 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{s \cdot m} [24]$$

$$\triangleright \gamma = 71,95 \frac{mN}{m} (7.4)$$

Para el glicerol 33 %:

$$\triangleright \rho = 1086,7 \frac{kg}{m^3} [24]$$

$$\triangleright \mu = 3,51cP = 3,51 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{s \cdot m} [24]$$

$$\triangleright \gamma = 69,97 \frac{mN}{m} (7.5)$$

La longitud característica, d , se ha tomado como $30\mu m$ y la velocidad se calcula con la fotografías, midiendo la longitud del jet y comparándolo con el tiempo transcurrido. La equivalencia entre pixel y μm es de $1px = 1,6\mu m$.

8.4.1. Resultados obtenidos con $10,8 \mu J$

Con $10,8 \mu J$ de energía del láser, se han analizado las siguientes imágenes del glicerol 15 % (ver figura 8.12):

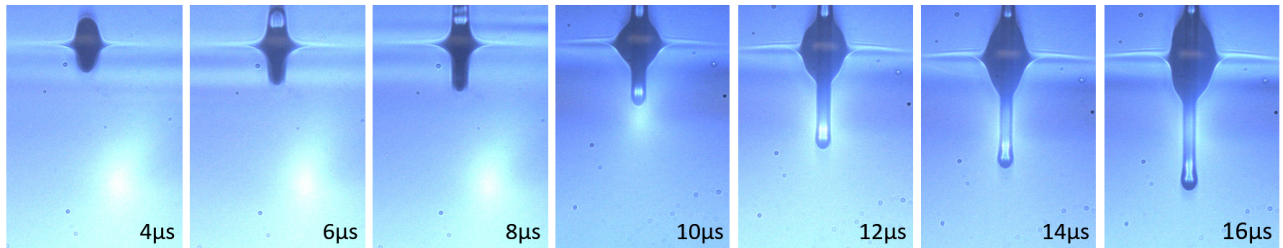


Figura 8.12: Glicerol 15 %, $10,8\mu J$

Tabla 8.1: Valores para Glicerol 15 % con $10,8\mu J$

μs	longitud(px)	longitud(μm)	dif(μm)	dif(μs)	vel _i	Re _i	We _i
4	63	100.8	100.8	4	25.2	445.8252273	274.8291179
6	90	144	43.2	2	21.6	382.1359091	201.9152703
8	108	172.8	28.8	2	14.4	254.7572727	89.74012014
10	143	228.8	56	2	28	495.3613636	339.2952073
12	226	361.6	132.8	2	66.4	1174.714091	1908.085456
14	253	404.8	43.2	2	21.6	382.1359091	201.9152703
16	302	483.2	78.4	2	39.2	693.5059091	665.0186064

En la tabla 8.1 se pueden ver las mediciones hechas. Se ha considerado una velocidad media entre 4 y 14 μs , y se han calculado los números de Reynolds y Weber para esta velocidad:

$$v = 30,4m/s$$

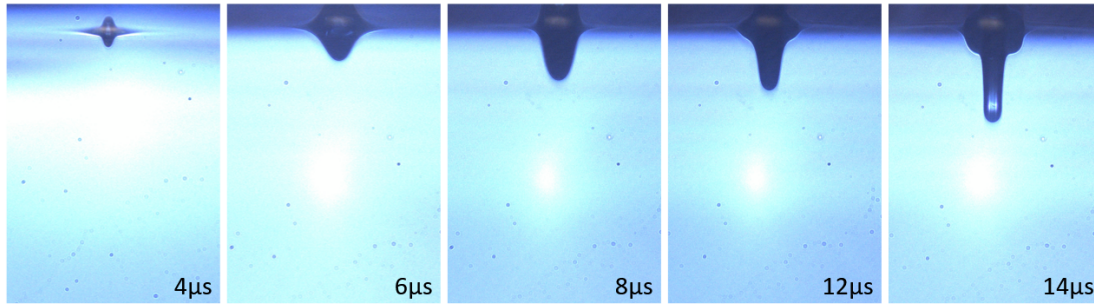
$$Re = 537,82$$

$$We = 399,95$$

En la figura 8.17, el punto correspondiente se ha representado de color verde.

8.4.2. Resultados obtenidos con $16,5 \mu J$

Con $16,5 \mu J$ de energía del láser, se han analizado las siguientes imágenes del glicerol 15 % ver figura 8.13

Figura 8.13: *Glicerol 15 %, 16,5μJ*Tabla 8.2: *Valores para Glicerol 15 % con 16,5μJ*

μs	longitud(px)	longitud(μm)	dif(μm)	dif(μs)	vel _i	Re _i	We _i
4	44	70,4	70,4	4	17,6	311,37000	134,0562289
6	93	148,8	78,4	2	39,2	693,50591	665,0186064
8	146	233,6	84,8	2	42,4	750,11864	778,0246836
10	178	284,8	51,2	2	25,6	452,90182	283,6230958
14	260	416	131,2	4	32,8	580,28045	465,5961172

En la tabla 8.2 se pueden ver las mediciones hechas. Se ha considerado una velocidad media entre 4 y 14 μs , y se han calculado los números de Reynolds y Weber para esta velocidad:

$$v = 34,56 m/s$$

$$Re = 611,42$$

$$We = 516,90$$

En la figura 8.10, el punto correspondiente a estos datos se ha representado de color azul.

Con 16,5 μJ de energía del láser, también se han analizado las siguientes imágenes del glicerol 33 % ver figura 8.14

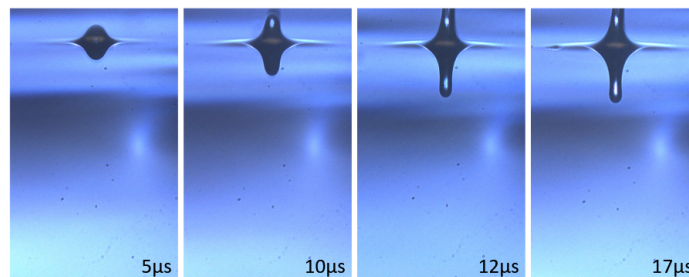
Figura 8.14: *Glicerol 33 %, 16,5μJ*

Tabla 8.3: Valores para Glicerol 33 % con 16,5 μJ

μs	longitud(px)	longitud(μm)	dif(μm)	dif(μs)	vel _i	Re _i	We _i
5	65	104	104	5	20.8	193.1911111	201.5792002
10	115	184	80	5	16	148.608547	119.2776333
12	182	291.2	107.2	2	53.6	497.8386325	1338.593239
17	196	313.6	22.4	5	4.48	41.61039316	9.351366448

En la tabla 8.3 se pueden ver las mediciones hechas. Se ha considerado una velocidad media entre 5 y 17 μs , y se han calculado los números de Reynolds y Weber para esta velocidad:

$$v = 17,47 m/s$$

$$Re = 162,23$$

$$We = 142,15$$

En la figura 8.10, el punto correspondiente a estos datos se ha representado de color rosa.

8.4.3. Resultados obtenidos con 23,1 μJ

Con 23,05 μJ de energía del láser, se han obtenido las siguientes imágenes del glicerol 15 % ver figura 8.15

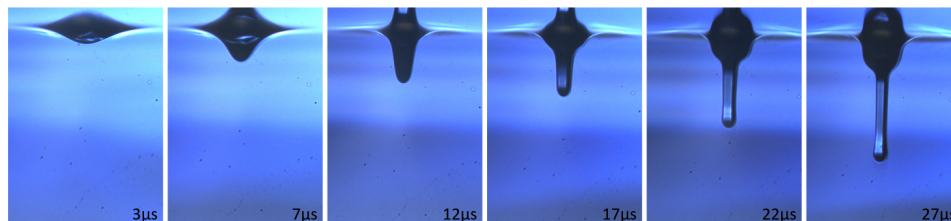


Figura 8.15: Glicerol 15 %, 23,1 μJ

Tabla 8.4: Valores para Glicerol 15 % con 23,1 μJ

μs	longitud(px)	longitud(μm)	dif(μm)	dif(μs)	vel _i	Re _i	We _i
3	67	107.2	107.2	3	35.73	632.1754545	552.5972556
7	132	211.2	104	4	26	459.9784091	292.5555614
12	209	334.4	123.2	5	24.64	435.918	262.7502086
17	253	404.8	70.4	5	14.08	249.096	85.79598647
22	368	588.8	184	5	36.8	651.0463636	586.0805377
27	494	790.4	201.6	5	40.32	713.3203636	703.5625419

En la tabla 8.4 se pueden ver las mediciones hechas. Se han una velocidad media entre 3 y 12 μs , y se han calculado los números de Reynolds y Weber para esta velocidad:

$$v = 25,24 m/s$$

$$Re = 446,61$$

$$We = 275,80$$

En la figura 8.10 se ha representado de color morado.

8.4.4. Resultados obtenidos con $37,6\mu J$

Con $37,6\mu J$ de energía del láser, también se han obtenido las siguientes imágenes del glicerol 33 % ver figura 8.16

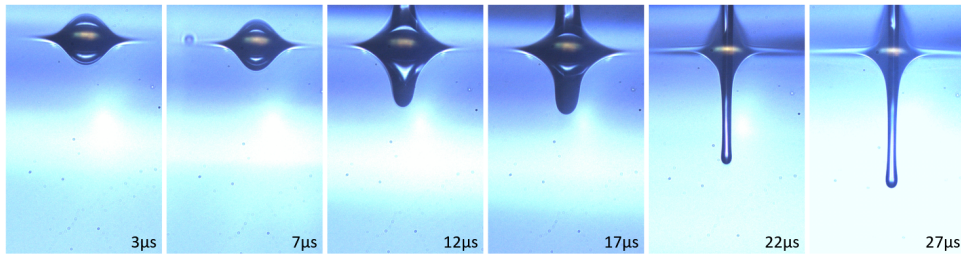


Figura 8.16: *Glicerol 33 %, $37,6\mu J$*

Tabla 8.5: *Valores para Glicerol 33 % con $37,6\mu J$*

μs	longitud(px)	longitud(μm)	dif(μm)	dif(μs)	vel _i	Re _i	We _i
2.5	91	145.6	145.6	2.5	58.24	540.9351111	1580.38093
4.5	94	150.4	4.8	2	2.4	22.29128205	2.683746749
6	212	339.2	188.8	1.5	125.8666667	1169.053903	7381.43007
7	224	358.4	19.2	1	19.2	178.3302564	171.7597919
9.5	397	635.2	276.8	2.5	110.72	1028.371145	5711.776458
17	471	753.6	118.4	7.5	15.78666667	146.6270997	116.1181013

En la tabla 8.5 se pueden ver las mediciones hechas. Se han una velocidad media entre 4,5 y 17 μs , y se han calculado los números de Reynolds y Weber para esta velocidad:

$$v = 48,26 m/s$$

$$Re = 448,20$$

$$We = 1084,98$$

En la figura 8.10, el punto correspondiente a estos datos se ha representado de color amarillo.

Tabla 8.6: Tabla resumen

%	ρ	μ	γ	$E(\mu J)$	Velocidad	Re	We	Oh	Z
15	1037,9	1,76	71,9474	10,8	30,4	537,82	399,95	0,037	26.89
				16,5	34,6	611,42	516,90		
				23,05	25,2	446,61	275,80		
33	1086,7	3,51	69,97	16,5	17,47	162,23	142,15	0,073	13,6
				37,63	48,3	448,20	1084,98		

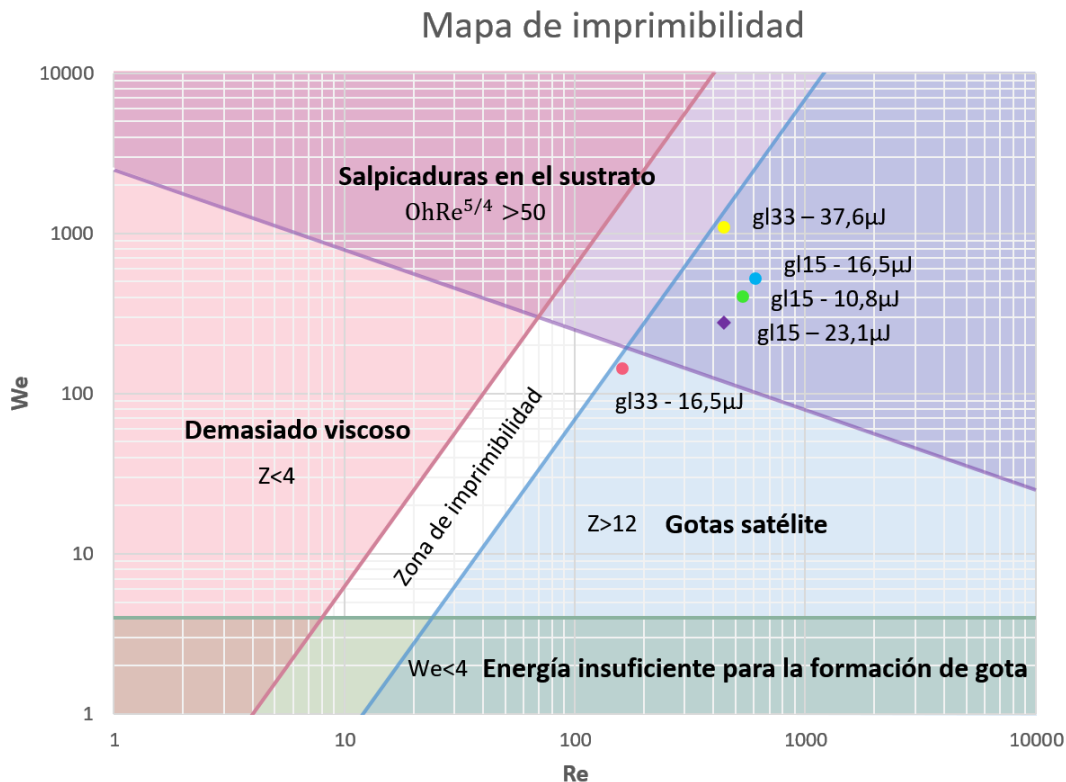


Figura 8.17: Mapa de imprimibilidad para glicerol 15 % y 33 %

8.4.5. Discusión de resultados

Los datos de la tabla 8.6 se representan en la figura 8.17.

Se puede ver que el líquido más cercano a la zona de imprimibilidad es el glicerol 33 %, pues tiene menor tensión superficial que el glicerol 15 % y, por tanto, menor número Z .

También se puede observar una tendencia a alejarse de la zona de imprimibilidad hacia arriba cuanto más alta es la energía. Esto es debido a que es en esta zona donde se producen las gotas satélites alrededor del jet principal, fenómeno que no ocurre si no hay suficiente energía. El punto correspondiente con una energía de $23,1\mu J$ para el glicerol 15 % no sigue esta tendencia. Esto podría deberse a que en el experimento correspondiente, el espesor de fluido era mayor que en los otros casos y, aunque hay mayor energía del láser, al fluido le cuesta más moverse y por tanto, tiene menor velocidad y, consecuentemente, menores Re y We .

8.4.6. Conclusiones

El mapa de imprimibilidad sugiere que, para que una disolución de glicerol sea apta para procesos de impresión, es decir, encontrarse en la zona de imprimibilidad, debería usarse un porcentaje de glicerol mayor que 33 % en volumen y por tanto, menor tensión superficial, pues esto garantizaría un número Z menor.

Además, debería aplicarse una menor energía, para garantizar que la deposición en el sustrato se haga sin salpicaduras. Para el glicerol 33 % se ve que $16,5\mu J$ se encuentra muy cerca de la frontera con esa zona y por tanto, una energía menor a este valor podría ser adecuada.

Sin embargo, debido a las discrepancias encontradas en algunos de los experimentos y que se han comentado con anterioridad, y la dificultad de encontrar imágenes que se puedan comparar, se concluye que no es tan fácil de construir ni es lo suficientemente fiable el mapa de imprimibilidad obtenido bajo las condiciones de este trabajo. Además de que este mapa era en principio para el proceso inkjet y, por tanto, no es 100 % aplicable al LIFT.

Capítulo 9

Conclusiones y líneas futuras de mejora

9.1. Conclusiones

Los valores de tensión superficial obtenidos con el método de la gota que cuelga de una aguja para los líquidos comunes (agua, etanol, soluciones de glicerol) son muy cercanos a los encontrados en la bibliografía, por lo que el sistema se considera apto para calcular la tensión superficial de las soluciones de alginato.

En la literatura, como se ha mencionado antes, los valores de las tensiones superficiales de las soluciones de alginato de sodio son muy variados. Esto es debido a que el alginato es un fluido muy viscoso, entre 20 y 400cP [1] y, además, es no Newtoniano, por lo que sus propiedades dependen del método que se use para calcularlas.

Como este fluido se quiere utilizar para aplicaciones en BA-LIFT, en el que se tiene que formar una jet o una gota de líquido, tomaremos como referencia los métodos de medición de tensión superficial en los que se estudia la formación de una gota, como la técnica del peso de la gota o, como en este trabajo, la técnica de la gota que cuelga de una aguja. Y, por tanto, se pueden dar por válidos los valores para las soluciones de alginato de la tabla 8.6.

En el proceso BA-LIFT se ha comprobado que la formación del jet es muy parecida a la mostrada en las simulaciones y se ha visto, también, cómo influyen algunas de las propiedades de los fluidos en el proceso de transferencia.

El espesor de la capa de fluido influye a la hora de producirse la protusión debida a la expansión del blíster. Si hay más volumen de líquido, costará más moverse, el proceso comenzará más tarde y, por tanto, la dinámica será diferente. También se ha visto que si el espesor es más pequeño, el jet principal es más fino y uniforme.

Aunque el espesor de líquido se ha considerado constante, no ha sido así, pues en cada experimento variaba ligeramente, ya fuera por el proceso de evaporación o porque el fluido no se distribuye de forma uniforme en el sustrato. También se debe a que cada muestra era ligeramente diferente a las demás, pues el volumen depositado de fluido en las muestras se ha realizado de forma manual. Todo esto ha causado que, a la hora de comparar fotografías en las que se suponen unas mismas condiciones, se hayan obtenido resultados un poco o totalmente diferentes.

La energía del láser se ha visto que produce que el jet avance más antes de romperse. Esto se debe a que, cuanto más fluencia de láser, más energía tiene el fluido para superar las fuerzas viscosas y superficiales que frenan su avance.

En cuanto a la tensión superficial y la viscosidad, se ha visto que influyen en la forma del jet. Mientras que el glicerol 15 % presenta un jet con dos zonas con anchuras muy diferentes, el glicerol 33 %, al ser más viscoso y con menor tensión superficial, forma uno más uniforme, al oponer menos resistencia a formar el jet.

También se ha visto con el mapa de imprimibilidad que, la disolución de 33 % de glicerol está más cerca de la zona de imprimibilidad que la de 15 %, al tener menor tensión superficial.

Además, se ha visto con el mapa de imprimibilidad que si se quiere una disolución de glicerol apta para procesos de impresión, debería usarse un porcentaje de glicerol mayor que 33 % en volumen y por tanto, menor tensión superficial, y debería aplicarse una menor energía, para garantizar que la deposición en el sustrato se haga sin salpicaduras.

Sin embargo, debido a las discrepancias encontradas en algunos de los experimentos y la dificultad de encontrar imágenes que se puedan comparar, se concluye que no es tan fácil de construir ni es lo suficientemente fiable el mapa de imprimibilidad obtenido bajo las condiciones de este trabajo. Más adelante se comentarán algunas mejoras que podrían realizarse para obtener resultados más adecuados.

9.2. Líneas futuras de mejora

Se proponen las siguiente mejoras en cuanto al sistema de medición de la tensión superficial:

- Utilizar un mejor sistema para dispensar la gota del líquido sin que se mueva la aguja, pues durante la toma de imágenes, el hecho de que se moviera la aguja podía provocar el desprendimiento de la gota antes de tiempo.

- Crear un programa propio que automatice más el proceso, pues, una vez que el software ha calculado la tensión superficial de una imagen, se cierra el programa y hay que volver a abrirlo. También, se podría conseguir la automatización de la selección del área de la gota y la aguja.

En cuanto a la parametrización del proceso BA-LIFT:

- Se sugiere emplear un mejor sistema de aplicación del fluido sobre los sustratos, ya que se ha visto que en cada experimento influye mucho el espesor de líquido que haya. Se podría, primero, asegurar la deposición del mismo volumen de fluido en cada muestra y, después, a la hora de extenderlo, hacerlo con algún aparato que garantice la uniformidad.

- Hacer más experimentos usando menores energías y mayores concentraciones de glicerol para determinar con más exactitud el mapa de imprimibilidad.

- Realizar experimentos con más líquidos, como el alginato, muy útil en aplicaciones bio, que debido a la falta de tiempo no se llegó a hacer.

- Estudiar la deposición de los jets en algunos sustratos.
- Realizar más simulaciones pero aplicadas a los líquidos empleados en este trabajo.

Capítulo 10

Planificación temporal y presupuesto

10.1. Estructura de Descomposición del Proyecto (EDP)

La Estructura de Descomposición del Proyecto, EDP, es una representación esquemática de la división del trabajo en diferentes partes hasta llegar a las unidades mínimas.

En la figura 10.1 se puede ver la EDP perteneciente a este trabajo.

10.2. Diagrama de Gantt

El diagrama de Gantt es un esquema de barras que representa la planificación cronológica de las diversas tareas asociadas al proyecto.

En la figura 10.3 se muestra una tabla con las fases del trabajo y las principales actividades. En la figura 10.2 se muestra el diagrama de Gantt.

El trabajo fue asignado en octubre de 2016 y se ha desarrollado hasta junio de 2017. La planificación se ha dividido en dos bloques: la parte de la medición de la tensión superficial y los experimentos con el sistema BA-LIFT.

En las dos partes ha habido una primera etapa de lectura de documentación, otra de montaje del sistema, otra de toma de imágenes y una etapa de análisis de resultados. El trabajo con el láser ha requerido más tiempo debido a la mayor complejidad de este sistema y la necesidad de tomar más fotografías que para la tensión superficial.

En los meses de diciembre y enero ha habido una pausa debido a los exámenes.

La última etapa del trabajo ha sido la redacción de este documento, en la que se incluye el aprendizaje del lenguaje \LaTeX , con el que se ha redactado este documento.

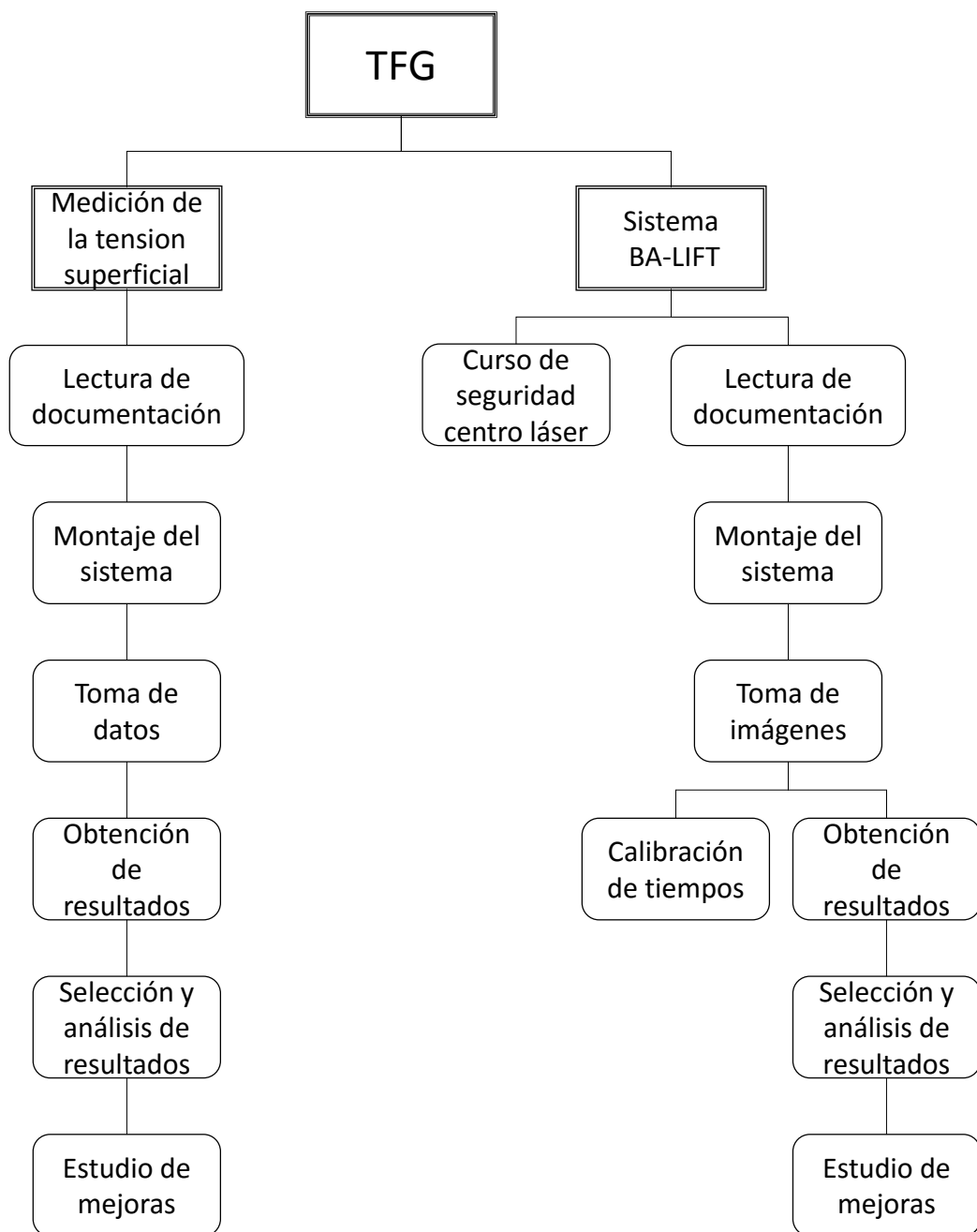


Figura 10.1: *Estructura de Descomposición del Proyecto*

Actividad	Inicio	Duración (días)	Fin
Asignación TFG	10/10/2016	0	10/10/2016
Curso seguridad centro láser	17/10/2016	1	17/10/2016
Sistema medición tensión superficial	24/10/2016	50	13/12/2016
*Lectura de documentación	24/10/2016	11	04/11/2016
*Montaje del sistema	07/11/2016	2	09/11/2016
*Calibración del sistema	10/11/2016	5	15/11/2016
*Toma de imágenes	16/11/2016	9	25/11/2016
*Obtención de resultados con el software	28/11/2016	7	05/12/2016
*Análisis de resultados	06/12/2016	7	13/12/2016
Sistema láser	15/02/2017	72	28/04/2017
*Lectura de documentación	15/02/2017	16	03/03/2017
*Monataje sistema	06/03/2017	2	08/03/2017
*Toma de imágenes	09/03/2017	15	24/03/2017
*Análisis de resultados	27/03/2017	32	28/04/2017
Redacción de documento	03/05/2017	60	22/06/2017
Entrega del TFG	23/06/2017	0	23/06/2017

Figura 10.2

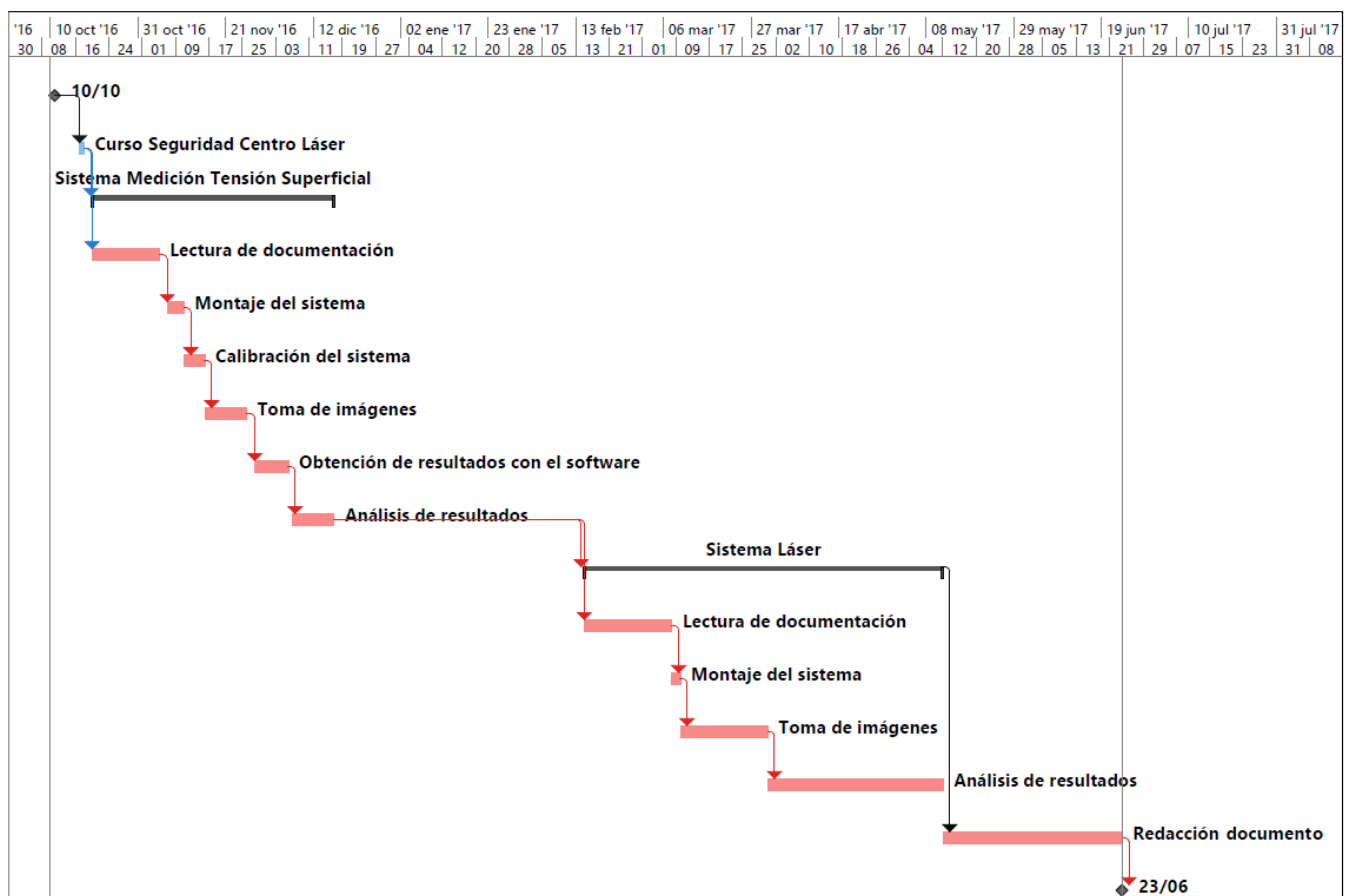


Figura 10.3: Diagrama de Gantt

10.3. Presupuesto

En la tabla 10.1 se puede ver el presupuesto correspondiente a este trabajo.

Tabla 10.1: *Presupuesto*

	Concepto	Cantidad	Coste unitario	Precio (€)
Salario del personal	Profesor titular	54 h	17,17 €/h	926,95
	Investigador doctor junior	72 h	11,11 €/h	800
	Ingeniero	360 h	4,89 €/h	1760
Equipos y material	Cámara DCC1545M ThorLabs	1	319,5	319,5
	Aguja Hamilton®	2	78	156
	Lámpara LED	1	367,5	367,5
	Difusor	1	34	34
	Ojetivo microscopio 10x	1	240	240
	Fungible (reactivos químicos, portaobjetos,...)		100	100
	Fuente de luz nanolite	1	10400	10400
	Lentes esféricas f=40mm	1	50	50
	Lentes esféricas f=75mm	1	50	50
	Obj. de microscopio long WD	1	885	885
	Cámara Mightex CXE-C013-U	1	2240	2240
Consumo electricidad	Láser	30 h	70 €/h	2100
Subtotal IVA(21 %)				20428,95 4290,08
Total				24719,03

Índice de figuras

1.	<i>Esquema del proceso de la medición de la tensión superficial [4]</i>	3
2.	<i>Esquema del proceso BA-LIFT [22]</i>	4
3.	<i>Secuencia obtenida experimentalmente para el glicerol 15 % ($\rho = 1037,9\text{kg/m}^3$, $\mu = 1,76\text{mPa} \cdot \text{s}$ y $\gamma = 71,95\text{mN/m}$) con $15,2\mu\text{J}$</i>	5
4.	<i>Secuencias obtenidas en simulaciones para un fluido con $\rho = 1030\text{kg/m}^3$, $\mu = 1,7\text{mPa} \cdot \text{s}$ y $\gamma = 40,79\text{mN/m}$, con $5,3\mu\text{J}$ [5] y $5,5\mu\text{J}$ [28]</i>	5
5.	<i>Mapa de imprimibilidad para glicerol 15 % y 33 %</i>	6
2.1.	<i>El esfuerzo cortante produce una deformación continua en el fluido: [29]</i>	12
2.2.	<i>Relación del esfuerzo cortante y la velocidad de deformación en diferentes materiales viscosos[29]</i>	13
2.3.	<i>Entrefases curvadas.[17]</i>	14
2.4.	<i>Esquema de la gota[4]</i>	17
3.1.	<i>Métodos que usan microbalanza[9]</i>	20
3.2.	<i>Método de la presión máxima de burbuja [9]</i>	20
3.3.	<i>Métodos que analizan la variación de volumen debida a fuerzas capilares[9]</i>	21
3.4.	<i>Métodos que analizan la deformación por la gravedad[9]</i>	22
3.5.	<i>Métodos que analizan la gota por deformación[9]</i>	23
3.6.	<i>Esquema de la gota. El área sombreada indica la imagen tomada por la cámara, que no está necesariamente alineada con el eje de la gota[4].</i>	24
3.7.	<i>Esquema del proceso [4]</i>	26
3.8.	<i>Diagrama de flujo del algoritmo de Levenberg-Marquardt-Fletcher[4]</i>	29
4.1.	<i>Componentes principales de una configuración LIFT[22]</i>	34
4.2.	<i>Proceso LIFT sólido</i>	36
4.3.	<i>Esquema del proceso LIFT con transferencia líquida[22]</i>	37

4.4.	<i>Esquema del proceso BA-LIFT[22]</i>	38
4.5.	<i>Imágenes SEM de estructuras 3D[23]</i>	40
4.6.	<i>Esquema de un proceso de impresión in-vivo[16]</i>	40
5.1.	<i>Esquema del sistema</i>	44
5.2.	<i>Pantallas del programa. El líquido de las imágenes es agua.</i>	45
5.3.	<i>Pantallas del programa con los resultados</i>	46
5.4.	<i>Secuencia de glicerol 33 %</i>	47
5.5.	<i>Etanol</i>	47
6.1.	<i>Elementos del sistema de visión</i>	50
6.2.	<i>Plano del láser</i>	50
6.3.	<i>Esquema del camino seguido por el haz del láser</i>	51
6.4.	<i>Gráfica relación potencia según apertura.</i>	52
6.5.	<i>Esquema de las señales del sistema</i>	54
6.6.	<i>Gráfica temporal con las señales del sistema</i>	54
6.7.	<i>Histograma con las mediciones del delay del láser y una distribución normal centrada en la media (624,75) y de $\sigma = 4,08$.</i>	55
6.8.	<i>Gráfico de dispersión tiempo programado y tiempo del fotodiodo</i>	56
7.1.	<i>Imágenes tomadas durante el proceso de medición de la tensión superficial para distintos líquidos.</i>	61
8.1.	<i>Secuencia para el glicerol 15 % con 15,2μJ</i>	64
8.2.	<i>Glicerol 15 % con 20,3μJ</i>	64
8.3.	<i>Glicerol 15 % con 23,1μJ</i>	65
8.4.	<i>Glicerol 33 % con 23,1μJ. Mismos tiempos y diferentes resultados</i>	65
8.5.	<i>Glicerol 33 % con 29,9μJ. Mismos tiempos y diferentes resultados</i>	66
8.6.	<i>Glicerol 15 % con 16,5μJ. Mismos tiempos y diferentes resultados</i>	66
8.7.	<i>Glicerol 15 % con 20,3μJ. Mismos tiempos y diferentes resultados</i>	67
8.8.	<i>Glicerol 15 % con 9,5μJ, 14,4μJ, 16,5μJ y 20,3μJ</i>	67
8.9.	<i>Secuencias obtenidas en simulaciones para un fluido con $\rho = 1030\text{kg/m}^3$, $\mu = 1,7\text{mPa} \cdot \text{s}$ y $\gamma = 40,79\text{mN/m}$, con 5,3 μJ [5] y 5,5 μJ [28]</i>	68
8.10.	<i>Mapa de imprimibilidad según [8]</i>	69

8.11. Mapa de imprimibilidad según[28]	70
8.12. Glicerol 15 %, 10,8 μ J	71
8.13. Glicerol 15 %, 16,5 μ J	72
8.14. Glicerol 33 %, 16,5 μ J	72
8.15. Glicerol 15 %, 23,1 μ J	73
8.16. Glicerol 33 %, 37,6 μ J	74
8.17. Mapa de imprimibilidad para glicerol 15 % y 33 %	75
10.1. Estructura de Descomposición del Proyecto	82
10.2.	83
10.3. Diagrama de Gantt	83

Índice de tablas

5.1. Valores proporcionados por el programa para el agua.	45
6.1. Valores medidos para la potencia del láser	52
7.1. Valores medidos para el agua	57
7.2. Valores medidos para el etanol	58
7.3. Valores medidos para el glicerol 0,15 %	59
7.4. Valores medidos para el glicerol 0,33 %	59
7.5. Valores medidos para el alginato 1 %	60
7.6. Valores medidos para el alginato 2 %	60
7.7. Resumen de valores medios	61
8.1. Valores para Glicerol 15 % con $10,8\mu J$	71
8.2. Valores para Glicerol 15 % con $16,5\mu J$	72
8.3. Valores para Glicerol 33 % con $16,5\mu J$	73
8.4. Valores para Glicerol 15 % con $23,1\mu J$	73
8.5. Valores para Glicerol 33 % con $37,6\mu J$	74
8.6. Tabla resumen	75
10.1. Presupuesto	85

Bibliografía

- [1] Shilpa A., Agrawal SS., and Ray A.R. Controlled delivery of drugs from alginate matrix. *J Macromol Sci C*, 43:187–221, 2003.
- [2] J. M. Andreas, E. A. Hauser, and W. B. Tucker. Boundary tension by pendant drops. *50th Colloid Symposium*, pages 1001–1019, 1938.
- [3] Craig B. Arnold, Pere Serra, and Alberto Piqué. Laser direct-write techniques for printing of complex materials. *MRS Bulletin*, 32(1):23 – 31, 2007.
- [4] Joseph D. Berry, Michael J. Neeson, Raymond R. Dagastine, Derek Y.C. Chan, and Rico F. Tabor. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 454:226 – 237, 2015.
- [5] M. S. Brown. Experimental and numerical study of laser-induced forward transfer printing of liquids. 2011.
- [6] Zohar-Perez C., Chet I., and Nussinovitch A. Irregular textural features of dried alginate-filler beads. *Food Hydrocolloid*, 18:249–258, 2004.
- [7] J. F. Canny. A computational approach to edge detection. *IEEE Trans. Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 1986.
- [8] Brian Derby. Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability, and resolution. *Annual Review of Materials Research*, 40:401, 2010.
- [9] J. Drelich, Ch. Fang, and Cl. White. Measurement of interfacial tension in fluid-fluid systems. *Encyclopedia of surface and colloid science*, 3:3158–3163, 2002.
- [10] L. Rubio García. Simulación con COMSOL de procesos de transferencia de material inducida por láser. *Trabajo fin de grado. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales*, 2014.
- [11] Watanabe H., Matsuyama T., and Yamamoto H. Experimental study on electrostatic atomization of highly viscous liquids. *J Electrostat*, 57:183–197, 2003.
- [12] W.D. Harkins and F.E. Brown. The determination of surface tension (free surface energy), and the weight of falling drops: the surface tension of water and benzene by the capillary height method. *Journal of the American Chemical Society*, 41(4):499–525, 1919.
- [13] <http://mathworld.wolfram.com/MethodofSteepestDescent.html>. Method of steepest descent.

- [14] D. Jang, D. Kim, and J. Moon. Influence of fluid properties on ink-jet printability. *Langmuir*, 2009.
- [15] C. S. Jog. *Fluid Mechanics: Foundations and Applications of Mechanics*, volume 2. Cambridge University Press, 2015.
- [16] V. Keriquel, F. Guillemot, I. Arnault, B. Guillotin, S. Miraux, J. Amédée, J.-C. Fricain, and S. Catros. In vivo bioprinting for computer- and robotic-assisted medical intervention: preliminary study in mice. *Biofabrication*, 2(14101), 2010.
- [17] P. K. Kundu and I. M. Cohen. *Fluid Mechanics*. Academic Press, 8-9, 2008.
- [18] P. K. Kundu and I. M. Cohen. *Fluid Mechanics*. Academic Press, 168-169, 2008.
- [19] A. Crespo Martínez. *Mecánica de fluidos*. Thomson, 2006.
- [20] S.A. Mathews, R.C.Y. Auyeung, H. Kim, N.A. Charipar, and A. Piqué. High-speed video study of laser-induced forward transfer of silver nano-suspensions. *Journal of Appl Phys*, 114, 2013.
- [21] Dennis J. McHugh. Production, properties and uses of alginates. *Production and utilization of products from commercial seaweeds*, 2, 1987.
- [22] M. Morales, D. Muñoz-Martín, A. Márquez, S. Lauzurica, and C. Molpeceres. Laser-induced forward transfer techniques and applications. *Centro Láser UPM, Universidad Politécnica de Madrid (Spain)*, 14, 2016.
- [23] A. Piqué, R.C.Y. Auyeung, H. Kim, N.A. Charipar, and S.A. Mathews. Laser 3d micromanufacturing. *Journal of Appl Phys*, 49(223001), 2016.
- [24] Koichi Takamura, Herbert Fischer, and Norman R. Morrow. Physical properties of aqueous glycerol solutions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 98 - 99:50 - 60, 2012.
- [25] Hershko V. and Nussinovitch A. The behavior of hydrocolloid coatings on vegetative materials. *Biotechnol Prog*, 14:756-765, 1998.
- [26] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, and L. D. Voljak. International tables of the surface tension of water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(3), 1983.
- [27] Gonzalo Vazquez, Estrella Alvarez, and Jose M. Navaza. Surface tension of alcohol water + water from 20 to 50 .degree.c. *J. Chem. Eng. Data*, 40:3, 1995.
- [28] I. López Villalobos. Simulación de procesos de transferencia de material con láser asistida por capa de polímero (BA-LIFT). *Trabajo fin de grado. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales.*, 2017.
- [29] F. M. White. *Mecánica de Fluidos*. Mc Graw Hill, 2008.
- [30] Y. Yuan and T. R. Lee. *Surface science techniques*, volume 51, 2013.